Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen ..

Alfred Werner

Digitized by Google

Der Verf… …is unserer Monographien … …wiederholt an ihn ergan… …dem Gebiete der Kons… …ganischen Verbindungen … …n, Folge gegeben durc… …über die „Neueren A… …anorganischen Ch… …schnitten: 1. Die Eleme… …gen, erster Ordnung und … …n höherer Ordnung und … …bt ein in sich abgeschlo… …eren Klarlegung auf a… …bitet wird, und bietet deshalb weiteren Kreisen die Möglichkeit, sich mit der anorganischen Konstitutionslehre vertraut zu machen, und ist geeignet, die anorganischen Forscher auf die zahlreichen Probleme hinzuweisen, die noch ungelöst sind.

Braunschweig, im September 1905.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Digitized by Google

Digitized by Google

Motto:

Es ist die Hauptaufgabe der neueren Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molekular aufgefaßten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungskapazität der Grundstoffe zu erklären (Chem. der Jetztzeit 1869, S. 127).

Blomstrand.

Digitized by Google

DIE WISSENSCHAFT

SAMMLUNG
NATURWISSENSCHAFTLICHER UND MATHEMATISCHER
MONOGRAPHIEN

ACHTES HEFT

NEUERE ANSCHAUUNGEN
AUF DEM
GEBIETE DER ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. WERNER
IN ZÜRICH

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1905

Digitized by Google

NEUERE ANSCHAUUNGEN

AUF DEM GEBIETE DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. WERNER

IN ZÜRICH

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

Digitized by Google

QL 151
BIOLOGY
LIBRARY

CROCKER

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Digitized by Google

SEINEM LIEBEN FREUNDE

HERRN PROF. DR. ARTHUR MIOLATI

IN TURIN

IN ERINNERUNG AN GEMEINSCHAFTLICHE JUGENDARBEIT

GEWIDMET

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

VORWORT.

Immer überzeugender sprechen die Tatsachen der anorganischen Chemie dafür, daß die aus den Konstitutionsverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen entwickelten Valenzvorstellungen kein genügendes Bild vom Molekülbau der anorganischen Verbindungen abzuleiten gestatten. Infolgedessen mehren sich die Bestrebungen, durch Erweiterung der Valenzlehre eine breitere theoretische Grundlage für die Lehre von der Konstitution der anorganischen Verbindungen zu gewinnen. Und schon kann man erkennen, wenn auch noch in unscharfen Umrissen, welche Gestalt die erweiterte Valenzlehre und das Konstitutionsbild der anorganischen Verbindungen annehmen werden. Es erscheint deshalb zeitgemäß, in zusammenhängender Form die Gesichtspunkte zu beleuchten, welche heute für die strukturelle und räumliche Betrachtung des Molekülbaus anorganischer Verbindungen von Bedeutung sind. Dabei bleiben wir uns wohl bewußt, daß unsere neuen Vorstellungen zusammenfassende Bilder sind, von denen wir, wie von jeder anderen naturwissenschaftlichen Hypothese, nur erwarten können, daß sie uns, wie Mach sich ausdrückt, eine Ökonomie des Denkens und Beschreibens ermöglichen. Mögen diese Bilder später

Digitized by Google

durch andere, vollkommenere abgelöst werden, so dürften sie doch das Verdienst gehabt haben, die Systematik des fast unübersehbaren Tatsachenmaterials der anorganischen Chemie angebahnt zu haben. In diesem Sinne übergebe ich die folgende zusammenfassende Darstellung der für die anorganische Chemie maßgebenden Hypothesen dem Urteil der Fachgenossen.

Zürich, im September 1905.

A. Werner.

Digitized by Google

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Vorwort VII

Inhaltsverzeichnis IX

I. Die Elemente und ihre Systematik 1

1. Wandlungen im Begriffe der Elemente 1

2. Systematik der Elemente 3

II. Verbindungen erster Ordnung und die Lehre von der Wertigkeit 12

A. Die Verbindungen erster Ordnung 12

1. Einleitung 12

2. Nomenklatur 12

3. Systematik 14

B. Lehre von der Valenz 16

1. Definition der Valenzlehre 16

2. Entwickelungsgang der Wertigkeitslehre 17

3. Inhalt der Wertigkeitslehre 19

a) Über den Wechsel der Wertigkeit der Elemente 20

α) Bestimmte Elementaratome zeigen für andere Elementaratome verschiedene Wertigkeitsstufen 20

β) Gewisse Elemente zeigen eine mit der Natur der sich verbindenden Elemente wechselnde Wertigkeit . . . 21

γ) Die Wertigkeit der Elemente kann von äußeren Faktoren abhängig sein 22

b) Über die möglichen Zahlenwerte der Valenz 23

c) Die Valenzeinheit als gerichtete Einzelkraft 26

α) Racemisierung optisch-aktiver Verbindungen 28

β) Umlagerung geometrisch-isomerer Substanzen 29

γ) Verhalten von Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Äthylenverbindungen 31

Digitized by Google

Seite

d) Der elektrochemische Begriff der Valenz 32
e) Die ungesättigte Bindung oder sogenannte Doppelbindung 33
f) Schlußbetrachtungen über Affinität und Valenz 37

III. Die Verbindungen höherer Ordnung und die Lehre von der Koordination 38

Einleitung 38
A. Die Anlagerungsverbindungen 41
1. Valenzchemische Vorstellung über Bildung und Konstitution von Anlagerungsverbindungen 41
a) Grundlegende Betrachtungen 41
b) Unhaltbarkeit der für den Anlagerungsvorgang auf Grund der Valenzlehre entwickelten Vorstellungen 42
α) Allgemeine Gründe gegen das Valenzschema 42
β) Spezielle Gründe gegen die valenzchemische Erklärung 43
2. Neue Vorstellungen über Bildung und Konstitution von Anlagerungsverbindungen 46
a) Konstitutionsbeweis für die Ammoniakverbindungen . . 47
b) Konstitutionsbeweis für die Platinchlorwasserstoffsäure . 49
c) Konstitutionsbeweis für das Platinchloridhydrat 50
d) Schlußsatz 52
3. Theoretische Folgerungen aus den neuen Konstitutionsformeln 54
a) Existenz von Restaffinitäten an den Verbindungen erster Ordnung 54
b) Theorie und Nachweis der Restaffinitäten 55
4. Über Haupt- und Nebenvalenzen 58
a) Definition von Haupt- und Nebenvalenzen 58
b) Über die Natur und die gegenseitige Beeinflussung von Haupt- und Nebenvalenzen 59
5. Theorie der Sauerstoffverbindungen höherer Ordnung (Doppeloxyde, Sauerstoffsalze usw.) 61
6. Sulfo- und Selenosalze 66
7. Gemischte Typen (Mischsalze) 68
8. Theorie der Doppelhalogenide und analoger Verbindungen höherer Ordnung 68
9. Nomenklatur der salzartigen Anlagerungsverbindungen . . 73
10. Doppelcyanide, Doppelrhodanide usw. 74
11. Doppelnitrate, Doppelsulfate usw. 75
12. Gemischte Typen bei Halogenosalzen usw. 78
13. Über die Anlagerung von Oxyden an Halogenide usw. . . 82
a) Hydrate, die durch Anlagerung entstehen (Anlagerungshydrate) 82
b) Anlagerungsprodukte von Alkoholen und Äthern an Halogenide 86

Digitized by Google

Seite

c) Verallgemeinerung und Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse 87
d) Theorie der Oxoniumsalze 88
14. Theorie der durch Anlagerung von Nitriden entstehenden Verbindungen höherer Ordnung 92
a) Metallammoniake, die durch Anlagerung entstehen; Anlagerungsmetalliake 92
b) Die Ammoniumverbindungen und die ihnen analogen Verbindungen 96
15. Über die Anlagerung von Carbiden an Metallsalze und die Bildung von Doppelcarbiden 104
16. Über die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung durch gleichzeitige Anlagerung verschiedener Moleküle 105
17. Schlufswort zum Kapitel der Anlagerungsverbindungen . 107
B. Die Koordinationszahl 108
1. Bestimmung der Koordinationszahl 110
2. Zahlenwerte der maximalen Koordinationszahl 110
3. Koordinativ gesättigte und ungesättigte Verbindungstypen 113
C. Die Einlagerungsverbindungen 115
1. Grundlegende Betrachtungen 115
2. Theorie der durch Einlagerung gebildeten Metallammoniake 117
a) Typus $[Me(NH_3)_6]X_n$, Hexaminsalze 120
α) Hexamminsalze vierwertiger Metalle 120
β) Hexamminsalze dreiwertiger Metalle 120
γ) Hexamminsalze zweiwertiger Metalle 121
b) Typus $\left[Me\begin{matrix}X\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_n$, Acidopentamminsalze 121
c) Typus $\left[Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_n$, Diacidotetramminsalze 123
d) Typus $\left[Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_n$, Triacidotriamminsalze 124
e) Diamminsalze 125
f) Monamminsalze 125
3. Nomenklatur der Einlagerungsverbindungen 126
4. Übergangsreihen zwischen koordinativ gesättigten Metallammoniaken und Doppelsalzen 127
a) Kobaltreihe 129
b) Platinireihe 129
5. Theorie der durch Einlagerung gebildeten Hydrate 132
a) Aquometallammoniaksalze 132
b) Die Hydrate 135
c) Hydrate mit Doppelwassermolekülen 136
d) Hydrate mit verschieden gebundenen Wassermolekülen 137
6. Über Verbindungen, die durch Einlagerung von Oxyden, Halogeniden usw. entstehen 140

Digitized by Google

Seite

7. Über koordinativ ungesättigte Einlagerungsverbindungen . 145
   a) Über Tautomerie-Erscheinungen bei Molekülverbindungen 145
   b) Übergangsreihen zwischen koordinativ ungesättigten Metallammoniaken und Doppelsalzen 156

D. Lehre von der Isomerie bei anorganischen Verbindungen 158

1. Polymerie 159
2. Koordinationsisomerie 165
3. Hydratisomerie 169
4. Ionisationsisomerie 172
5. Salzisomerie 173
6. Strukturisomerie 176
7. Raumisomerie 177
   a) Bei Verbindungen mit komplexen Radikalen MeR_6 . . 177
   b) Bei Verbindungen mit komplexen Radikalen MeR_4 . . 182
8. Valenzisomerie 185
9. Unaufgeklärte Isomerie-Erscheinungen 187

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

I. Die Elemente und ihre Systematik.

Ein Eingehen auf Einzelheiten in bezug auf die Elemente liegt nicht im Rahmen dieses Buches, und es möge deshalb im folgenden nur eine kurze Übersicht über die neueren Bestrebungen auf dem Gebiete der Elemente gegeben werden.

1. Wandlungen im Begriffe der Elemente.

Daß die Elemente nur für unsere Methoden unzerlegbare Einheiten sind, ist eine wissenschaftliche Überzeugung, die sich den Ansichten der modernen Chemiker immer tiefer einprägt. Zu dieser Auffassung hat nicht zum wenigsten das eingehende Studium der Eigenschaften der Elemente und die sich daraus ergebende Möglichkeit ihrer systematischen Zusammenfassung in ein natürliches System, das sogenannte periodische, beigetragen. Also nicht auf Grund hypothetischer, wenn auch philosophisch gewiß sehr bemerkenswerter Vorstellungen von der Einheitlichkeit der Materie gelangt die moderne Chemie zur Annahme, die Elemente seien wahrscheinlich nur verschiedene, vielleicht durch die Bedingungen ihrer Entstehung gekennzeichnete Formen einer und derselben Materie, sondern die merkwürdigen Beziehungen der Eigenschaften der Elemente, welche ohne die Annahme eines gemeinsamen Ursprungs der Elemente vollkommen unverständlich bleiben müßten, zwingen dazu. Daß diese Auffassung des Begriffes der Elemente, infolge der durch die neueren Forschungen scheinbar in größere Nähe gerückten Möglichkeit der Zerlegung

Digitized by Google

einzelner Elemente, noch bedeutend an Boden gewonnen hat, ist leicht verständlich. Doch ist in dieser Hinsicht vor voreiligen Schlüssen zu warnen, denn alle, die auf dem Boden naturwissenschaftlicher Forschung stehen, wissen, daß Trugschlüsse auch bei Versuchen ganz einfacher Art und sogar bei Versuchen, zu deren Ausführung unbeschränkte Mengen von Material zur Verfügung stehen, möglich sind. Darum erscheint es ratsam, die von Ramsay nachgewiesene Entwickelung von Helium aus Radiumsalzen, die als Entstehung von Helium durch Zersetzung des Elementes Radium gedeutet wird, und die Bildung der aus den radioaktiven Elementen sich abscheidenden X-Stoffe, die ebenfalls als Zersetzungsprodukte der betreffenden Elemente betrachtet werden, erst dann als Beweise für die Zerlegbarkeit der Elemente anzusehen, wenn eine einwandfreiere experimentelle Grundlage gewonnen sein wird. Denn, so sehr auch eine sichere Begründung unserer modernen Ansichten über die Verwandtschaft der Elemente zu begrüßen wäre, so sollte eine so weittragende Folgerung, wie diejenige von der Zerlegbarkeit der Elemente, doch erst dann aufgestellt werden, wenn die Sicherheit vorliegt, daß sie nicht mehr zurückgenommen werden muß.

Eine Variation des Begriffes der Elemente, die einige Zeit nicht ohne Beachtung geblieben ist, nämlich der Begriff der Metaelemente, den Crookes 1887 aufstellte, kann heute als erledigt angesehen werden. Nach Crookes sollten die Elemente keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemische außerordentlich nahe verwandter Stoffe sein und die festgestellten Atomgewichte daher nur Mittelwerte darstellen. Diese Ansicht, eine Folge der großen Schwierigkeiten, welche sich der Trennung der Bestandteile der seltenen Erden entgegenstellen, hat heute keine experimentelle Grundlage mehr, weil der Fortschritt in den analytischen Methoden auch auf dem Gebiete der seltenen Erden schon solche Erfolge gezeitigt hat, daß an der Möglichkeit der Zerlegung dieser früher fast unentwirrbaren Gemische in eine relativ kleine Zahl wohl definierter Elemente nicht mehr zu zweifeln ist. Eine neue Umschreibung des Begriffes „Element“ hat Ostwald auf Grund der Phasenlehre abgeleitet, indem er die Elemente als Stoffe definiert, welche unter allen bekannten Bedingungen nur hylotrope Phasen zu bilden vermögen. Diese Definition entspricht natürlich vollkommen der gewöhnlichen Begriffsumschreibung, nach der

Digitized by Google

Elemente Substanzen sind, aus denen ohne Hinzukommen eines neuen Stoffes nichts verschiedenes mehr abgeschieden werden kann. Ob die aus der neuen Definition von Ostwald versuchte Ableitung der stöchiometrischen Gesetze sich als stichhaltig erweisen wird, muß die Zukunft lehren.

2. Systematik der Elemente.

Da sich das hauptsächlich von Newlands, Mendelejeff und Lothar Meyer entwickelte periodische System als der umfassendste Ausdruck für die Systematik der Elemente erwiesen hat, dennoch aber nicht alle wirklichen oder scheinbaren Analogien in den Eigenschaften der Elemente zum Ausdruck zu bringen vermag, so hat man sehr oft versucht, durch Umformung der ursprünglichen Anordnungen von Mendelejeff und Lothar Meyer, noch mehr Beziehungen zwischen den Elementen hervorzuheben. Für diese Umformungen waren hauptsächlich zwei Gesichtspunkte bestimmend. Einerseits suchte man den hypothetischen Begriff der Abstammung der Elemente von einem Urelement auch in der periodischen Anordnung zur Geltung zu bringen, und andererseits strebte man danach, die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Unterbringung einer Reihe von Elementen, z. B. derjenigen der seltenen Erden, in das System von Mendelejeff und L. Meyer entgegenstellen. Auf die Bestrebungen der ersten Art treten wir hier nicht ein, da sie ein definitives Resultat nicht gezeitigt haben. Dagegen mögen im folgenden die Schwierigkeiten, denen die Einreihung bestimmter Elemente in das periodische System begegnet, näher erörtert werden, um daran anschließend zu zeigen, in welcher Weise dieselben vielleicht gehoben werden können.

Diese Schwierigkeiten sind zweierlei Art. Sie liegen erstens in der nicht mehr zu bezweifelnden Tatsache, daß die Eigenschaften bestimmter Elemente nicht mit denjenigen übereinstimmen, die ihnen auf Grund ihres Atomgewichtes und ihrer sich daraus ableitenden Stellung im periodischen System zukommen sollten. Die Eigenschaften dieser Elemente entsprechen vielmehr denjenigen von Elementen, welche entweder die nächstfolgenden oder die vorangehenden Stellen einnehmen sollten. In der der S. 7 beigefügten Tabelle sind diese Elemente durch schwarze

Digitized by Google

Einrahmungen kenntlich gemacht. Diese Unregelmäßigkeiten erwecken den Eindruck, daß die Zunahme der Atomgewichte und die periodischen Änderungen in den chemischen Eigenschaften der Elemente zwei Erscheinungen sind, die zwar in der Regel parallel verlaufen, für die aber der parallele Verlauf nicht unbedingt notwendig ist. Infolgedessen treten dann an einzelnen Stellen Diskontinuitäten im parallelen Verlauf auf, die sich, wenn die Elemente nach der Periodizität ihrer chemischen Eigenschaften angeordnet werden, in einer rückläufigen Richtung der Atomgewichtskurve geltend machen.

Bis jetzt sind solche Unregelmäßigkeiten an vier verschiedenen Stellen des natürlichen Systems festgestellt worden, nämlich bei folgenden Elementen:

1		2		3		4	
A	K	Co	Ni	Te	J	Nd	Pr
39,9	39,15	59,0	58,7	127,6	126,85	143,6	140,5.

Die nähere Betrachtung lehrt nun, daß sich diese vier Fälle in zwei Untergruppen einteilen lassen, indem die Fälle 3 und 4 gleichsam die periodische Wiederholung der Fälle 1 und 2 sind. Dies ergibt sich daraus, daß Fall 1 (Argon, Kalium) am Schluß der zweiten Periode, Fall 3 (Tellur, Jod) etwa am Schluß der vierten Periode auftreten. Sechs bis sieben Elemente von Fall 1 bzw. Fall 3 entfernt, schließen sich dann Kobalt und Nickel, und Praseodym und Neodym an. Die beiden zuletzt erwähnten Fälle sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß die in ihren Stellungen vertauschten Elemente: Co und Ni bzw. Nd und Pr, in den wasserhaltigen Salzen rot bzw. grün gefärbt sind. Den roten Kobaltsalzen entsprechen die rosaroten Neodymsalze, den grünen Nickelsalzen die grünen Praseodymsalze. Und ferner ist hervorzuheben, daß sich die Farben der Kobalt- und Nickelsalze, bzw. diejenigen der Neodym- und Praseodymsalze als komplementär erwiesen haben. Also selbst in den Abweichungen von der einfachen Periodizität der Eigenschaften läßt das natürliche System bestimmte Regelmäßigkeiten erkennen.

Die zweite Schwierigkeit, die sich dem systematischen Ausbau des periodischen Systems entgegenstellt, betrifft die Einreihung einer Anzahl neu aufgefundener Elemente. Die von

Digitized by Google

Ramsay entdeckten Edelgase finden bekanntlich eine zweckentsprechende Stelle als eine den Halogenen sich anschließende Elementengruppe, welche Stellung ihnen auch auf Grund ihrer Atomvolumina zugesprochen werden muß. Dagegen erscheint die Einreihung der Metalle der Eisengruppe und der seltenen Erdmetalle auch heute noch als beinahe unmöglich. Die meisten dieser Schwierigkeiten sind jedoch sicher nicht prinzipieller Natur, d. h. nicht im Wesen der betreffenden Metalle begründet, sondern ergeben sich auf Grund der zur Verdeutlichung der Periodizität gewählten speziellen Anordnungen. Nach dem Vorgange von Mendelejeff war man stets bestrebt, in den vorgeschlagenen Anordnungen die Elemente in möglichst große Nähe zu bringen, um durch ihre Nachbarstellung auch entferntere Analogien zwischen ihnen hervorheben zu können. Dies hat zu einer weitgehenden Ineinanderschachtelung der Elemente geführt, welche für die Übersichtlichkeit des periodischen Systems nur von Nachteil ist und um so mehr empfunden werden muß, als dadurch doch nur untergeordnete Beziehungen, die eine Folge der gleichen Wertigkeit der Elemente sind, berücksichtigt werden. Dieses Einzwängen der Elemente in einen möglichst engen Rahmen ist aber ferner der hauptsächlichste Grund, daß, wie schon erwähnt, viele Elemente in diesen Anordnungen nicht in zweckentsprechender Weise unterzubringen sind, was im besonderen für die Elemente der sogenannten achten Gruppe und für die seltenen Erdmetalle gilt. Diese Unzulänglichkeit in den gewöhnlichen Anordnungen des periodischen Systems ist immer empfunden worden und man versuchte deshalb derselben dadurch abzuhelfen, daß man gewisse Elemente zu Gruppen zusammenfaßte und diesen Gruppen dann einen einzigen Platz in einer der natürlichen Familien zuwies. Die in dieser Richtung gemachten Vorschläge haben H. Biltz und B. Brauner[1]), welche auf diesem Prinzip ebenfalls Systeme entwickelt haben, zusammengestellt. Als Beispiele solcher Anordnungen seien die von B. Brauner und H. Biltz angeführt:

[1]) Berl. Ber. 35, 562 (1902).

Digitized by Google

Periodisches System der Elemente (abgekürzte Form). (B. Brauner.)

Reihe	Gruppe 0	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
	—	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	Höchste Wasserstoffverbindung.
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4 Höchste Oxyde.
1		1 H							
2	He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	Erste kleine Periode.
3	20 Ne	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35,5 Cl	Zweite kleine Periode.
4	A 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
5		63 Cu	65 Zn	70 Ga	72 Ge	75 As	79 Se	80 Br	Erste große Periode.
6	Kr 82	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 102 Rh 103 Pd 106 Ag 108
7		108 Ag	112 Cd	114 Jn	119 Sn	120 Sb	128 Te	127 J	Zweite große Periode.
8	Xe 128	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce usw. 140—178	Ta 182	W 184	— 190	Os 191 Ir 193 Pt 195 Au 197
9		197 Au	200 Hg	204 Tl	207 Pb	209 Bi	212 —	214 —	Dritte große Periode.
10	— 218	— 220	Ra 225?	— 230	Th 233	— 235	U 239		
11									Vierte große Periode.

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Digitized by Google

Zu S. 7.

—									
H 1,008									
Li 7,03									
Na 23,05									
K 39,15	Ca 40,1								
Rb 85,4	Sr 87,6								
Cs 133	Ba 137,4	La 138	Ce 140	Nd 143,6	Pr 140,5	—	—	Sa 150,3	Eu 151,79
—	Ra 225	La α ?	Th 232,5	—	—	—	—	—	U 239,5

Digitized by Google

Periodensystem der Elemente. (H. Biltz.)

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Σ Fe
Kr	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
X	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Σ Pd
	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
	Cs	Ba	Σ Ce		Ex		
			Yb		Ta	W	Σ Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
				Th		U	

Untergruppen.

Σ Ce = La Ce Pr Nd;

Σ Fe = Mn Fe Co Ni;
Σ Pd = Ru Rh Pd;
Σ Pt = Os Jr Pt.

Alle diese Anordnungen weisen jedoch den zu Gruppen zusammengezogenen Elementen eine Sonderstellung an, die ihre Beziehungen zu den anderen Elementen nicht genügend zum Ausdruck bringt und in bestimmtem Sinne auch gegen den Grundgedanken des periodischen Systems verstößt. Die Zusammenfassung von Elementen zu Elementengruppen kann deshalb nur als ein Notbehelf angesehen werden. Da derselbe aber, wie oben erörtert wurde, indirekt auf das Bestreben zurückzuführen ist, zu viele Analogien im System zu berücksichtigen, so erscheint es angebracht, da Analogien in den Eigenschaften von Elementen auch bestehen können, ohne daß dadurch eine nähere Verwandtschaft solcher Elemente notwendig ist, entferntere Analogien für die natürliche Systematik der Elemente ganz außer Betracht zu lassen und nur die Hauptcharaktere der Elemente hierfür in Berücksichtigung zu ziehen. Auf einer solchen breiteren Grundlage gelangt man denn auch zu einer entschieden weniger künstlichen und deshalb in vieler Hinsicht vorteilhafteren Übersicht der Elemente, wie folgende Anordnung erkennen läßt.

(Siehe beiliegende Tafel.)

Digitized by Google

Diese Anordnung zeigt zunächst, daß das ganze System aus einer bestimmten Anzahl, wahrscheinlich stets paarweise wiederkehrender und immer mehr Elemente umfassender Perioden besteht. Bis jetzt lassen sich vier verschiedene Periodenarten erkennen, nämlich: 1. eine ganz kleine Periode, von der nur Wasserstoff und Helium bekannt sind; 2. die sich entsprechenden Li- und Na-Perioden, aus je acht Elementen bestehend; 3. die beiden, je 18 Elemente umfassenden Perioden des Kaliums und Rubidiums, und endlich 4. zwei Perioden, die wir als Cs- und Ra-Periode bezeichnen können. Von der letzteren kennt man bis jetzt nur drei Elemente: Radium, Thorium und Uran. Über die Zahl der in den unvollständigen Perioden zu erwartenden Elemente kann man in folgender Weise Anhaltspunkte gewinnen. Berechnet man in den einzelnen Perioden die mittlere Zunahme des Atomgewichtes von zwei aufeinanderfolgenden Elementen, so erhält man nachstehende Werte:

$$\text{Li-Periode} \ldots 20{,}0 - 7{,}03 = \frac{12{,}97}{7} = 1{,}85,$$

$$\text{Na-Periode} \ldots 39{,}9 - 23{,}05 = \frac{16{,}85}{7} = 2{,}4,$$

$$\text{K-Periode} \ldots 81{,}12 - 39{,}15 = \frac{42}{17} = 2{,}47,$$

$$\text{Rb-Periode} \ldots 128{,}0 - 85{,}04 = \frac{42{,}6}{17} = 2{,}5.$$

Hieraus ergibt sich, daß die Mittelwerte der Differenzen in den höheren Perioden immer größer werden, also in den ersten Perioden am kleinsten sind. Aus diesem Verhalten kann man folgern, daß in der Wasserstoff-Heliumperiode die mittlere Differenz etwa 1,5 betragen wird, so daß in derselben höchst wahrscheinlich noch ein Element, vielleicht das Prototyp der negativen Elemente, fehlen würde.

Die Wasserstoff-Heliumperiode sollte hiernach drei Elemente umfassen und wäre, wenn man annimmt, daß jede Periode zweimal auftritt, als zweite der kleinsten Perioden des periodischen Systems zu betrachten. Die Zahl der Elemente in der Lithium- und Natriumperiode beträgt acht und die Zunahme gegenüber der vorhergehenden Periode also fünf Elemente. In der Kalium-

Digitized by Google

periode und in der Rubidiumperiode finden sich, wenn wir in der letzteren das noch unbekannte Homologe des Mangans hinzuzählen, je 18 Elemente. Die Zunahme in bezug auf die vorhergehende Periode beträgt somit zehn, also zweimal fünf Elemente.

Die Cäsiumperiode ist nicht vollständig, aber mit Hilfe der oben abgeleiteten mittleren Differenzen läßt sich die Zahl der Elemente auch für diese Periode mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen. In der Cäsiumperiode muß die mittlere Differenz etwas größer angenommen werden als in der Rubidiumperiode. Setzen wir sie zu 2,56 an und dividieren diese in den Abstand zwischen den Atomgewichten von Cäsium und Wismut:

$$\begin{matrix} \text{Bi} & \text{Cs} \\ 208{,}5 & - \ 133 = 75{,}5, \end{matrix} \qquad \frac{75{,}5}{2{,}56} = 29,$$

so erhalten wir 29 Elemente. Ziehen wir davon die der vorhergehenden Periode entsprechende Elementenzahl: Sb — Y und Sr = 14 ab, so bleiben noch 15 Elemente zu erwarten, die in der Cäsiumperiode zu den Elementen der vorhergehenden Periode hinzutreten. Diese 15 Elemente müssen die Gruppe der seltenen Erdmetalle bilden. Stellen wir nun die Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden zusammen, so erhalten wir folgendes Ergebnis:

1. unbekannte und 2. Periode (H, ?, He) je 3 Elemente,

3. und 4. Periode { Li-Periode, Na-Periode } je 8 Elemente $= 3 + 5$,

5. und 6. Periode { K-Periode, Rb-Periode } je 18 Elemente $= 3 + 5 + 2.5$,

7. und 8. Periode { Cs-Periode, Ra-Periode } je 33 Elemente $= 3 + 5 + 2.5 + 3.5$.

Es zeigt sich also die auffallende Erscheinung, daß die Zahl der Elemente in den einzelnen Perioden nach folgender Reihe zunimmt: 1×5, 2×5 und 3×5. Daß die Zahl der in der 7. Periode neu hinzukommenden Elemente in der Tat etwa 15 sein muß, ergibt sich auch aus dem zwischen Baryum und dem unbekannten Homologen des Yttriums zur Verfügung stehenden Atomgewichtsintervall.

Digitized by Google

Aus der Atomvolumenkurve der seltenen Erdmetalle ist, wie im besonderen C. Benedicks[1]) gezeigt hat, ferner zu schließen, daß diese Elemente einer einheitlichen, großen, mit dem Cäsium beginnenden und vor der Hand mit dem Wismut abschließenden Periode angehören. Es liegt also einige Wahrscheinlichkeit vor, daß sich unsere Voraussagung über die Anzahl der für die 7. Periode zu erwartenden Elemente bestätigen wird. Die Anordnung der Elemente in der nun vorgeschlagenen Form zeigt, daß sich die höheren, größeren Perioden aus den kleineren durch Einschiebung von Zwischenelementen entwickeln, welche letzteren durch ihren Charakter eine Art Übergangsreihe zwischen den beiden Elementen, zwischen die sie eingeschoben sind, darstellen und infolgedessen gleichsam Variationen dieser Elemente bilden. Wir finden dementsprechend, daß von den eingeschobenen Elementen der 5. und 6. Periode die einen: Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr und Ag, Pd, Rh, Ru, Os, mehr als Variationen der im Zink zum Ausdruck kommenden Metalleigenschaften erscheinen, während sich die anderen: Ca, Sc und Sr, Y, durch bestimmte Eigenschaften, z. B. durch den stark basischen Charakter ihrer Hydroxyde, mehr dem Kalium nähern. Der Unterschied zwischen diesen Elementen kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß sich die meisten Elemente der ersten Gruppe in der Natur in gediegenem Zustande, diejenigen der zweiten jedoch nur in oxydiertem Zustande finden.

Die Mittelstellung, welche diese eingeschobenen Elemente in bezug auf K und Zn, Ga einnehmen, macht sich auch dadurch in charakteristischer Weise geltend, daß die dem Zink und Gallium näherstehenden im zweiwertigen und dreiwertigen Zustande dieselben Verbindungstypen zeigen wie diese. So bilden bekanntlich Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer kristallwasserhaltige isomorphe Sulfate: $MeSO_4 + 7H_2O$, die mit Alkalisulfaten die Doppelsalzreihe: $MeSO_4 + R_2SO_4 + 6H_2O$ bilden, und Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Rhodium und Iridium geben in dreiwertigem Zustande die isomorphe Alaungruppe: $Me^{III}(SO_4)_2R + 12H_2O$.

Die dem Kalium näher stehenden Elemente Ca, Sc, Sr, Y zeigen dagegen dieses Verhalten nicht mehr, sondern weisen in ihren Salzen vielfache Anklänge an diejenigen des Kaliums bzw.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 41 (1904).

Digitized by Google

seiner niedrigeren Homologen, Lithium und Natrium, auf. Ähnliche Beziehungen lassen sich noch eine ganze Reihe aufstellen. Da ferner die Maximalvalenz der eingeschobenen Elemente mit wachsendem Atomgewicht eine ähnliche periodische Änderung zeigt, wie bei den Elementen der vorhergehenden Perioden, so ergibt sich eine Übereinstimmung in der Zusammensetzung der höchsten Verbindungstypen. Als deren Folge treten Isomorphieerscheinungen zutage, auf die schon vielfach hingewiesen wurde, so z. B. zwischen Chromaten und Sulfaten, zwischen Permanganaten und Perchloraten, usw. Die in der Cäsiumperiode in bezug auf die vorangehende Periode eingeschobenen 15 Elemente müssen in ihrem chemischen Charakter zwischen den sie begrenzenden Elementen, dem Baryum und dem Homologen des Yttriums, liegen. Da sich nun diese beiden Elemente als Erdalkalimetall und Erdmetall in ihren Eigenschaften schon sehr nahe stehen, so wird es verständlich, daß sich die seltenen Erdmetalle so außerordentlich ähnlich sind. Die für sie mögliche Variationsfähigkeit ist so eng begrenzt, daß die Herausbildung scharf voneinander geschiedener Elementenformen gar nicht mehr möglich ist, und so finden wir denn, daß alle seltenen Erdmetalle den Charakter mehr oder weniger positiver dreiwertiger Erdalkalimetalle zeigen. Den Elementen der Aluminiumgruppe entsprechen dieselben aber nicht, was speziell durch ihre Unfähigkeit, Alaune zu bilden, recht deutlich hervortritt.

Nehmen wir ferner an, daß in der mit Wasserstoff beginnenden Periode noch ein Element von metalloidem Charakter fehlt, so erscheint es auch verständlich, daß die in den Perioden des Lithiums und Natriums zwischen Lithium und Fluor, bzw. Natrium und Chlor, eingeschobenen fünf Elemente eine vollständige Übergangsreihe zwischen den stark positiven und den stark negativen Elementen ergeben, indem auch da die eingeschobenen Glieder gleichsam eine vermittelnde Stellung zwischen den Elementen einnehmen, zwischen die sie zu stehen kommen. Fassen wir das Resultat unserer Betrachtungen zusammen, so können wir sagen, daß die periodische Anordnung der Elemente aus Elementenperioden besteht, die sowohl in bezug auf die Zahl, als auch den Charakter der neu hinzutretenden Elemente eine gesetzmäßige Abhängigkeit voneinander zeigen. Für diese Abhängigkeit wird die weitere Erforschung der Elemente gewiß noch einen einfacheren Ausdruck abzuleiten gestatten.

Digitized by Google

II. Verbindungen erster Ordnung und die Lehre von der Wertigkeit.

A. Die Verbindungen erster Ordnung.

1. Einleitung.

Wenn wir von der Vereinigung zweier oder mehrerer gleicher Elementaratome zu Elementarmolekeln absehen, so wird die Bildung eines chemischen Moleküls im einfachsten Falle durch das Zusammentreten der Atome zweier verschiedener Elemente verwirklicht. Die solchen einfachen Molekülen entsprechenden chemischen Verbindungen nennen wir Verbindungen erster Ordnung; Beispiele dafür sind: Na Cl, K Fl, Ca O, Zn S.

Zur systematischen Betrachtung der Valenzlehre und zur Entwickelung der Konstitutionslehre höherer anorganischer Verbindungen bedürfen wir nun zunächst der Kenntnis dieser einfachsten anorganischen Verbindungen. Diese sollen uns also zunächst beschäftigen, wobei aber, um Mißverständnisse vollständig auszuschließen, hervorgehoben sei, daß es sich hier nur um die Verbindungen von genau der angeführten Zusammensetzung handelt. Alle Vereinigungen dieser Verbindungen mit Wasser, Ammoniak usw. sind dagegen keine Verbindungen erster, sondern solche höherer Ordnung und liegen deshalb außerhalb des Rahmens der jetzigen Betrachtung.

2. Nomenklatur.

Die Verbindungen erster Ordnung benennt man nach allgemeinem Übereinkommen in der Weise, daß man dem Namen des positiveren Elementes denjenigen des negativeren mit der Endung id anschließt, z. B. Natriumchlorid, Zinksulfid usw. Dieses Nomenklaturprinzip erfährt nur bei den Sauerstoffverbindungen eine Ausnahme, da man diese nicht folgerichtig Oxide, sondern Oxyde nennt, was aber nicht von belang ist. Die einheitliche

Digitized by Google

Durchführung des erwähnten Nomenklaturprinzips bietet für die anorganische Chemie wesentliche Vorteile und es sollte deshalb auf strenge Beobachtung desselben Gewicht gelegt werden, damit sich abweichende, nur die Übersicht beeinträchtigende Bezeichnungen, wie Hydrür, Carbür usw. nicht einbürgern. Sehr zu begrüßen wäre es ferner, wenn diese Nomenklatur dadurch noch in einheitlicher Weise weiter entwickelt würde, daß vor den Namen des negativen Elementes immer die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome eingeschaltet würde, z. B. CuCl, Kupfermonochlorid; $FeCl_2$, Eisendichlorid; $FeCl_3$, Eisentrichlorid; $PtCl_4$, Platintetrachlorid; FeO, Eisenmonoxyd usw. Dem Gedächtnis würde diese Ergänzung eine wesentliche Erleichterung bieten, da man sich bei der Verwendung von Namen, wie Ferrochlorid, Cuprochlorid, Ferrichlorid, Platinichlorid usw. nicht nur die Namen, sondern auch die Wertigkeitsstufen merken muß.

Noch viel einfacher wäre es allerdings, wenn man die übereinstimmenden Wertigkeitsstufen sämtlicher Elemente in dem Namen der Verbindungen durch übereinstimmende Buchstaben oder Endungen charakterisieren würde, und zwar in folgender Weise:

MeX	. . . .	a-Verbindungen	(einwertig)
MeX_2	. . . .	o- „	(zweiwertig)
MeX_3	. . . .	i- „	(dreiwertig)
MeX_4	. . . .	e- „	(vierwertig)
MeX_5	. . . .	an- „	(fünfwertig)
MeX_6	. . . .	on- „	(sechswertig)
MeX_7	. . . .	in- „	(siebenwertig)
MeX_8	. . . .	en- „	(achtwertig).

Diesen Vorschlag habe ich schon vor einigen Jahren H. Brauner mitgeteilt, der in einer Abhandlung darauf hingewiesen hat [1]).

Die Wahl der obigen Reihenfolge hat so stattgefunden, daß möglichst wenig Verwechselungen mit den schon gebräuchlichen Bezeichnungen eintreten können. Um die Anwendung zu erläutern, seien die verschiedenen Verbindungsstufen des Vanadiums

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 32, 10 (1902).

Digitized by Google

und Molybdäns erwähnt, die folgende Bezeichnungen erhalten würden:

VX_2 . .	Vanad-o-salze	MoX_2 . .	Molybd-o-salze
VX_3 . .	Vanad-i-salze	MoX_3 . .	Molybd-i-salze
VX_4 . .	Vanad-e-salze	MoX_4 . .	Molybd-e-salze
VX_5 . .	Vanad-an-salze	MoX_5 . .	Molybd-an-salze
		MoX_6 . .	Molybd-on-salze

In Fällen, wo lange Namen der Elemente die Bezeichnungsweise schleppend gestalten, wird man mit Vorteil den Akzent auf die den Valenzzustand ausdrückende Endung legen. So kann man z. B. die Magnesiumsalze als Magnesium-ō-salze bezeichnen usw.

3. Systematik.

Die herrschende Systematik der anorganischen Verbindungen findet schon in der oben entwickelten Nomenklatur ihren Ausdruck, denn auch für die Systematik ist die Natur des negativeren Elementes der wichtigere Teil des Moleküls. Die Verbindungen erster Ordnung lassen sich dementsprechend in folgende Verbindungsgruppen von gleicher Rangordnung einteilen: Fluoride, Chloride, Oxyde, Selenide, Phosphide, Antimonide, Carbide, Boride, Hydrargyride usw.

Für diese einfache und zweckentsprechende Systematik ist es nebensächlich, wie sich die Verbindungen gegenüber Wasser, Lösungsmitteln oder bestimmten chemischen Reagenzien verhalten. So können z. B. Verbindungen gleicher Untergruppen, ohne Einfluß auf ihre Stellung im allgemeinen System der Verbindungen, in wässeriger Lösung entweder elektrolytisch dissoziieren oder sich mit Wasser zu Hydraten vereinigen, oder sie können durch Wasser hydrolytisch zerlegt werden oder andere Veränderungen erfahren. Für ihre Systematik sind diese speziellen Eigenschaften belanglos, denn dafür kommen nur chemische Zusammensetzung und Konstitution in Frage. Ein einfaches Beispiel aus der organischen Chemie wird die Richtigkeit dieser Auffassung sofort erkennen lassen. Wollte man irgend eine bestimmte Eigenschaft als Grundlage für die Systematik der organischen Verbindungen verwenden, so könnte man z. B. die Fähigkeit, dissoziationsfähige

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

(saure) Wasserstoffatome zu enthalten, wählen. Man würde dann Alkohole, Phenole, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Merkaptane, Phosphonsäuren usw. in die gleiche Verbindungsgruppe zusammenstellen, also Verbindungen, die zum großen Teil gar nichts miteinander zu tun haben. Das mißlichste an der ganzen Sache wäre aber, daß viele organische Verbindungen überhaupt keine dissoziationsfähige Wasserstoffatome haben und das Prinzip der Systematik für diese somit vollständig im Stiche lassen würde.

Aus solchen Gründen darf eine alle Verbindungen umfassende Systematik nur die Zusammensetzung und die Konstitution berücksichtigen und muß von den speziellen Eigenschaften der chemischen Verbindungen unabhängig sein.

Ich habe den für eine zweckentsprechende Systematik allein maßgebenden Gesichtspunkt hier etwas ausführlicher behandelt, um darzulegen, daß die in neuerer Zeit von verschiedener Seite gemachten Versuche, eine Systematik der anorganischen Verbindungen an der Hand des chemischen oder elektrochemischen Verhaltens der Elemente oder der Verbindungen zu entwickeln, notwendigermaßen einseitig ausfallen mußten und sich deshalb für eine allgemeine Klassifikation nicht eignen können.

Bestimmte Verbindungen erster Ordnung können, wenn gleiche Elementaratome unter sich vereinigt sind, eine komplexere Konstitution aufweisen, so z. B. die Carbide des Wasserstoffs: $CH_3-CH_2-CH_3$, die Superoxyde: $Ba\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$, $\begin{matrix}H-O\\|\\H-O\end{matrix}$, oder Verbindungen wie das Cyan $\begin{matrix}C\equiv N\\|\\C\equiv N\end{matrix}$ usw. Der kompliziertere Bau solcher Verbindungen erschwert zwar eine einheitliche Nomenklatur, kann aber, da der Charakter der Verbindungen durch die Bindung zwischen gleichartigen Atomen keine Änderung erfährt[1]), auf

[1]) Man könnte nun allerdings, wenn man die Logik auf die Spitze treiben wollte, H_3C-CH_3 als gemischtes Carbid von Wasserstoff und Kohlenstoff, eine Verbindung $Ba\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ als Oxyd von Baryum

Digitized by Google

ihre Stellung in der Systematik keinen Einfluß ausüben. Deshalb wird man auch Verbindungen $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{matrix}$ als Wasserstoffcarbide, $\begin{matrix}H{-}O\\|\\H{-}O\end{matrix}$ als Oxyd des Wasserstoffs und $\begin{matrix}C{\equiv}N\\|\\C{\equiv}N\end{matrix}$ als Nitrid des Kohlenstoffs bezeichnen usw. Verbindungen dieser Art können als abgeleitete Verbindungen erster Ordnung bezeichnet werden. Ferner kann man zu den Verbindungen erster Ordnung auch alle Verbindungen rechnen, deren Molekülbau mit demjenigen binärer Verbindungen übereinstimmt, die aber aus mehr als zwei Elementen bestehen, wie z. B.:

$\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	$O{=}C{=}S$,	$Na{-}O{-}H$,	$Na{-}N\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$
Kohlenstoffdibromdichlorid	Kohlenoxysulfid	Wasserstoffnatriumoxyd	Natriumdiwasserstoffnitrid

In Wirklichkeit bilden diese Verbindungen eine Art Übergang von den Verbindungen erster Ordnung zu denjenigen höherer Ordnung.

B. Lehre von der Valenz.

1. Definition der Valenzlehre.

Für die Formulierung der soeben erörterten Verbindungsarten, die wir als Verbindungen erster Ordnung zusammengefaßt haben, dienen die Valenzzahlen der Elementaratome, welche einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Verbindungsverhältnisse der Elemente darstellen. Richtiger stellen wir allerdings den Sachverhalt dar, wenn wir sagen, daß die Zusammensetzung und der Bau dieser Verbindungen uns alles das abzuleiten gestatten, was man gewöhnlich als Valenzlehre bezeichnet, und zwar, weil uns

und Sauerstoff auffassen usw. Damit wäre aber für die Systematik nicht nur nichts gewonnen, sondern sie würde dadurch wesentlich an Übersichtlichkeit verlieren.

Digitized by Google

der Valenzbegriff erst durch die Strukturbilder, die wir vom Molekülbau der Verbindungen entwerfen, vermittelt wird. In diesen Strukturbildern werden die als Atombindungen bezeichneten, innigeren Atombeziehungen durch Bindestriche zwischen den Atomzeichen zum Ausdruck gebracht, und die Lehre von der Valenz der Atome ist in der Hauptsache eine nach bestimmtem System durchgeführte Zusammenfassung ihres theoretischen Inhaltes.

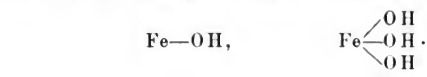
2. Entwickelungsgang der Wertigkeitslehre.

Eine Betrachtung des Entwickelungsganges der Strukturformeln lehrt, daß die Umformungen, welche die Strukturformeln nach und nach erfahren haben, eine stetige Vervollkommnung ihrer räumlichen Ausgestaltung zur Folge hatten, weil sie sich dadurch immer mehr zu Kernformeln, in denen einem bestimmten Atom eine Art zentraler Stellung zukommt, entwickelten. Hand in Hand damit mußte die Zahl der Affinitätswirkungen (Valenzen), die an den zentralen Atomen zur Wirkung kommen, stetig erhöht werden, und die Valenzzahlen nahmen infolgedessen mit der fortschreitenden Entwickelung der Valenzlehre immer höhere Werte an. Zur Orientierung wollen wir im folgenden zunächst einen Blick auf die einzelnen Phasen dieser Entwickelung der Strukturformeln und der Valenzlehre werfen.

In der ursprünglichen Formulierung der chemischen Verbindungen, die einen gleichen Wert für sämtliche Atome voraussetzte (Gay-Lussac), trat eine erste Änderung infolge der Einführung des Begriffes der mehrsäurigen Basen und der mehrbasischen Säuren ein, und zwar im Jahre 1851, als Williamson die schon lange bekannte, aber wenig beachtete Eigenschaft gewisser Basen, mehr als ein Molekül Säure abzusättigen, und die erst viel später erkannte Existenz mehrbasischer Säuren auf kondensierte Wassertypen, in denen mehrere Wasserstoffatome durch basische oder saure Radikale ersetzt wurden, zurückführte. Der weitere Ausbau dieses Substitutionsprozesses führte bald zur Ansicht, daß die mit Sauerstoff vereinigten Elementaratome der mehrwertige Basen und Säuren bildenden Elemente in den kondensierten Wassertypen mehrere Wasserstoffatome vertreten können. Aus dieser Mehrwertigkeit für die Substitution entwickelte sich der

Digitized by Google

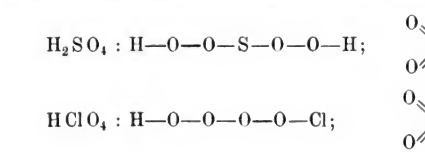
Wertigkeitsbegriff für die Verbindungsfähigkeit der betreffenden Elemente. Während bis dahin das Ferrihydroxyd durch Formel I ausgedrückt wurde, erhielt es nun die Formel II, in der dem Eisenatom eine ausgeprägt zentrale Stellung zukommt:



I II

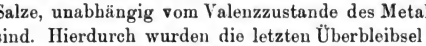
Der nächste Fortschritt in dieser Entwickelung erfolgte mit der Aufstellung von „Kernformeln“ für Schwefelsäure, Überchlorsäure usw., womit gleichzeitig der Begriff von der wechselnden Wertigkeit in die Valenzlehre eingeführt wurde. Infolge davon wurden nun zahlreiche, früher kettenartig geschriebene Strukturformeln in „zentrale“ Formeln umgewandelt.

Wie sehr die Lehre von der wechselnden Valenz der Elemente das auf Grund der konstanten Valenz entworfene Konstitutionsbild zahlreicher Verbindungen umformte, kann man am besten durch Nebeneinanderstellung von Formeln illustrieren, z. B.:



Einen gewissen Abschluß hat dieser Umwandlungsprozeß von Kettenformeln in Kernformeln bekanntlich erst in den letzten Jahren erfahren, als mit Hilfe der neueren Molekulargewichtsbestimmungsmethoden der Beweis erbracht wurde, daß auch die von verschiedenen Valenzstufen desselben Metalls sich ableitenden Salze, unabhängig vom Valenzzustande des Metallatoms, einkernig sind. Hierdurch wurden die letzten Überbleibsel der kettenartigen Strukturformeln, die sich aus der Zeit der konstanten Valenz gerettet hatten, bei den einfacheren anorganischen Verbindungen beseitigt.

Der Vorgang kann am Beispiel des Ferrochlorids illustriert werden:



Digitized by Google

Auf dem Standpunkte, den die Wertigkeitslehre mit der Anerkennung des Prinzips von der wechselnden Wertigkeit erreicht hatte, steht sie auch heute noch, und erst in neuester Zeit mehren sich die Anzeichen, daß dieser Lehre eine Epoche neuer Entwickelung bevorsteht. Da eine der Hauptaufgaben der folgenden Abschnitte sein wird, Aufschluß über diese neueren Bestrebungen zu geben, so müssen wir uns zuerst über den Inhalt der jetzt geltenden Wertigkeitlehre orientieren.

3. Inhalt der Wertigkeitslehre.

Die Beantwortung der Frage nach dem heutigen Inhalt der Valenzlehre verlangt zunächst eine möglichst klare Umschreibung des Wertigkeitsbegriffes. Daß der Wertigkeitsbegriff ein Zahlenbegriff ist, darf als allgemein bekannt vorausgesetzt werden; welcher Art aber dieser Zahlenbegriff ist, läßt sich nicht so leicht beantworten.

Früher erblickte man in der Wertigkeit eine dem Elementaratom an sich zukommende Eigenschaft, die es befähigt, sich mit einer ganz bestimmten, unveränderlichen Anzahl anderer Elementaratome zu verbinden. In diesem Sinne faßte Kekulé die Valenz auf und formulierte sie dementsprechend folgendermaßen [1]): „Die Theorie der Atomigkeit ist eine Modifikation der Theorie Daltons, um zu erklären, was diese nicht erklärt, nämlich warum die Atome der verschiedenen Elemente sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden wie in anderen. Die Atomizität ist also eine Fundamentaleigenschaft des Atoms, welche ebenso konstant und unveränderlich ist als das Atomgewicht selbst. Es hieße sich des Wortes in durchaus abweichendem Sinne von dem bedienen, welchen ich ihm beilegte, als ich es vorschlug, wenn man annehmen wollte, daß diese Atomizität variabel sei und ein und derselbe Körper bald mit der einen, bald mit der anderen Atomizität funktionieren könne.“ Diese Auffassung Kekulés führte dazu, die Valenzzahl als unveränderliche Summe der am Atom zur Wirkung kommenden Einzelkräfte (Valenzeinheiten) zu betrachten. Dies war in der Hauptsache der Inhalt der Lehre von der konstanten Valenz, einer Auffassung, von deren Unhaltbarkeit man heute allgemein überzeugt ist. Was aber an die

[1]) Zeitschr. f. Chem. VII, 689.

Digitized by Google

Stelle dieser durch Einfachheit bestechenden Auffassung treten soll, darüber sind die Meinungen sehr geteilt. Ein in sich abgeschlossenes Bild vom heutigen Stande der Valenzfrage zu entwerfen, erscheint aus diesem Grunde kaum möglich, und wir werden deshalb im folgenden nur einige wichtige Einzelfragen des Valenzproblems in ihrem gegenwärtigen Entwickelungszustande zu skizzieren versuchen.

a) Über den Wechsel der Wertigkeit der Elemente.

Die Wertigkeit der Elemente ist nicht konstant, sondern wechselnd, kann als erster und grundlegender Hauptsatz der heutigen Wertigkeitslehre bezeichnet werden. Derselbe faßt eine ganze Reihe von Erscheinungen zusammen, die wir im folgenden einzeln besprechen werden.

α) Bestimmte Elementaratome zeigen für andere Elementaratome verschiedene Wertigkeitsstufen.

Dieser Satz ergibt sich aus Erscheinungen der folgenden Art: Ein Eisenatom kann sich mit zwei oder mit drei, ein Zinnatom mit zwei oder vier, ein Indiumatom mit einem, zwei oder drei Chloratomen zu Molekülen vereinigen usw. Den darin zutage tretenden Valenzwechsel der Metallatome suchte man lange Zeit, um die Konstanzwertigkeit zu retten, durch die Annahme zu erklären, die in den niedrigeren Verbindungen scheinbar noch ungesättigten Valenzen könnten sich gegenseitig absättigen. In Anlehnung an die bekannten Kettenformeln der Kohlenstoffverbindungen wurden Formeln der folgenden Art aufgestellt:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Fe\,Cl_2} \\ | \\ \mathrm{Fe\,Cl_2} \end{array}, \qquad \begin{array}{l} \mathrm{Sn\,Cl_2} \\ \| \\ \mathrm{Sn\,Cl_2} \end{array}, \qquad \begin{array}{l} \mathrm{In\,Cl} \\ \| \\ \mathrm{In\,Cl} \end{array}, \qquad \begin{array}{l} \mathrm{In\,Cl_2} \\ | \\ \mathrm{In\,Cl_2} \end{array}.$$

Diese Formeln sind aber unhaltbar, denn die in neuerer Zeit [1]) an zahlreichen anorganischen Chloriden durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen haben gezeigt, daß diesen Verbindungen die einfachen Molekularformeln zukommen. Im besonderen hat sich dies aus den nach der Gefrierpunkts- und nach der Siedepunktsmethode ausgeführten Bestimmungen ergeben. Wir müssen

[1]) A. Werner, Über die Molekulargröße anorganischer Salze, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 15, 1 (1897).

Digitized by Google

somit annehmen, daß sich ein Elementaratom je nach den Bedingungen mit einer verschiedenen Anzahl anderer Elementaratome verbinden kann, ohne daß sich die sogenannten freien Valenzen gegenseitig absättigen.

Wenn dies aber der Fall ist, so kann man nicht mehr von einheitlichen Valenzzahlen der Elemente sprechen, sofern man als solche nicht ganz bestimmte Verbindungsverhältnisse, z. B. die höchsten, herausgreifen will.

Das wäre jedoch sehr willkürlich, denn in den Tatsachen kann kein Grund gefunden werden, der einzelnen Valenzzuständen der Elemente vor anderen eine bevorzugte Stellung einräumen würde. Wenn man den Wertigkeitsbegriff eines Elementes umschreiben will, so darf man sich somit nicht auf die Angabe der Maximalvalenz beschränken, sondern muß die verschiedenen Wertigkeitsstufen aufzählen: Eisen ist zwei- und dreiwertig, Zinn zwei- und vierwertig, Indium ein-, zwei- und dreiwertig usw.

β) Gewisse Elemente zeigen eine mit der Natur der sich verbindenden Elemente wechselnde Wertigkeit.

Auch mit der Angabe verschiedener Wertigkeitsstufen der Elemente, im Sinne der soeben gegebenen Ableitung, ist der Wertigkeitsbegriff der Elemente noch nicht vollständig umschrieben. Vergleicht man nämlich die Valenzzustände eines Elementes in seinen Verbindungen mit verschiedenartigen Elementen, so zeigen weder die einzelnen Valenzstufen, noch die Maximalvalenz Übereinstimmung. So betätigt z. B. Stickstoff für Sauerstoff ganz andere Wertigkeitsstufen als für Halogene, und viele Elemente zeigen für Sauerstoff und Fluor viel höhere Wertigkeiten als für Chlor oder Brom usw. Man vermißt somit zwischen den verschiedenen Wertigkeiten eines Elementes die bei Annahme eines einheitlichen Begriffes zu erwartende Äquivalenz, so daß man daran zweifeln muß, ob überhaupt ein einheitliches Maß für die verschiedenen Valenzwerte besteht. Dies ist auch der Grund, warum es dem heutigen Valenzbegriff so sehr an scharfer Gestalt fehlt. In der Tat, nachdem man aus der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen die Einwertigkeit der Halogene, die Zweiwertigkeit der Sauerstoffelemente, die Dreiwertigkeit der Stickstoffelemente usw. erkannt und die Gleichwertigkeit von

Digitized by Google

Wasserstoff und Halogen dazu benutzt hatte, aus den Halogenverbindungen die Wertigkeit der Metalle abzuleiten, so erwartete man, daß die für ein Element in bezug auf ein anderes festgestellte Wertigkeit auch das Verbindungsvermögen mit irgend einem anderen Element regeln würde. Dies trifft aber in keiner Weise zu, wie folgende Beispiele zeigen: Für Fluor ist der Schwefel sechswertig, dagegen für Chlor nur vierwertig; Mangan gibt ein Oxyd: Mn_2O_7, mit siebenwertigem Mangan, während die höchste Chlorierungsstufe: $MnCl_4$, vierwertiges Mangan enthält; Eisen ist in der Eisensäure sechswertig, während es für Chlor höchstens dreiwertig wirkt usw. Von einer auch nur annähernden Übereinstimmung der verschiedenen Wertigkeiten eines Elementes kann also nicht die Rede sein, so daß auch in bezug auf die Fähigkeit, sich mit verschiedenen Elementen zu verbinden, von einem einheitlichen Wertigkeitsbegriff nicht gesprochen werden kann. Eine solche Annahme müßte nämlich bei den meisten Verbindungen eine so große Zahl ungesättigter Valenzen voraussetzen, so z. B. im Ferrochlorid am Eisen noch vier, im Manganchlorid am Mangan noch fünf, im Schwefelchlorid am Schwefel noch zwei, daß wir für den dadurch bedingten, hypothetischen Zustand der betreffenden Elementaratome vergeblich eine zweckentsprechende Vorstellung suchen würden, und es erscheint deshalb natürlicher, die Wertigkeit der Elemente, unseren tatsächlichen Beobachtungen entsprechend, als eine mit der Natur der sich verbindenden Elementaratome wechselnde Eigenschaft zu bezeichnen. Infolgedessen muß, wenn die Wertigkeit der Elemente angegeben wird, hinzugefügt werden, für welches andere Element sie Geltung hat. Eisen ist z. B. zwei- und dreiwertig für Chlor, ist aber bis vierwertig für Schwefel und bis sechswertig für Sauerstoff usw.

γ) Die Wertigkeit der Elemente kann von äußeren Faktoren abhängig sein [1]).

Daß die allgemeinen Affinitätsverhältnisse der Elemente von äußeren Faktoren und im besonderen von der Temperatur ab-

[1]) In neuerer Zeit hat im besonderen Herr J. Billitzer [Wien. Monatsh. 25, 745 (1904)] auf diese Abhängigkeit hingewiesen. Siehe auch R. Abegg und F. W. Hinrichsen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 43, 122 (1905).

Digitized by Google

hängig sind, ist bekannt. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Wertigkeit der Elemente ebenfalls eine Funktion dieser äußeren Faktoren, z. B. der Temperatur, sein wird. Daß dies zutrifft, ergibt sich aus den zahlreichen, mit steigender Temperatur in Erscheinung tretenden Dissoziationserscheinungen, z. B. von CO_2 in CO und O, von SO_3 in SO_2 und O usw. Auch die Tatsache, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur in ungesättigte übergehen, gehört hierher. Man kann bei diesen Beispielen als allgemeine Regel feststellen, daß die Wertigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Daß der Druck dabei ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, liegt auf der Hand, denn der Druck der Dissoziationsprodukte bestimmt bekanntlich die Existenzmöglichkeit dissoziationsfähiger Verbindungen unter den in Frage kommenden Temperaturverhältnissen.

Wir kommen somit zum Schluß, daß die Wertigkeit sowohl von der Temperatur, als auch vom Druck abhängig ist und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch noch andere physikalische Faktoren die Wertigkeit beeinflussen können. So ist es z. B. nicht unmöglich, daß bestimmte Verbindungsformen zwar in Lösung existenzfähig, in festem Zustande aber nicht darstellbar sind, oder umgekehrt. Der Einfluß solcher physikalischer Faktoren auf die Wertigkeit ist bis jetzt nur wenig beachtet worden; es wäre aber nicht ohne Interesse, an einfachen Beispielen zu bestimmen, in welcher Weise sich z. B. die Maximalvalenz der Elemente mit steigender Temperatur ändert.

b) Über die möglichen Zahlenwerte der Valenz.

Nachdem das Vorhergehende gezeigt hat, daß die Valenzzahl ein von verschiedenen Faktoren abhängiger, in weiten Grenzen sich ändernder Zahlenbegriff ist, können wir die Frage erörtern, in welchen Grenzen sich die Werte dieses Zahlenbegriffs bewegen können. Darauf ist zu antworten, daß wahrscheinlich nur die Maximalvalenzzahl einen bestimmten Wert hat und daß neben der Maximalvalenz alle niedrigeren Valenzwerte auftreten können. Dafür spricht z. B., daß schon jetzt bei einer ganzen Anzahl von Elementen vollständige Reihen von Wertigkeitsstufen bekannt sind, wie folgende Beispiele ersehen lassen:

Digitized by Google

Mangan: $MnCl_4$, $MnCl_3$, $MnCl_2$;
Molybdän: $MoCl_5$, $MoCl_4$, $MoCl_3$, $MoCl_2$;
Vanadin: VCl_5, VCl_4, VCl_3, VCl_2;
Mangan: MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7.

In bezug auf die Maximalvalenz ist noch die merkwürdige Erscheinung hervorzuheben, daß elektronegative Elemente die höchsten Valenzwerte für negative Elemente zeigen, z. B. die Halogene für Sauerstoff: (Cl_2O_7), der Schwefel für Sauerstoff und Halogen: SO_3, SFl_6 usw., und positive Elemente ihre höchsten Wertigkeiten bei der Vereinigung mit positiven Elementen betätigen, die Alkalimetalle z. B. in den Amalgamen: $NaHg_6$, KHg_{12} usw.

Die Maximalvalenz ist ferner in ausgeprägtem Maße von der Stellung der Elemente im periodischen System abhängig, und diese Abhängigkeit fällt im besonderen bei den Wertigkeiten für Wasserstoff und Sauerstoff auf. Sie kommt bekanntlich in den kleinen Perioden durch eine regelmäßige Zu- und Abnahme der Wertigkeitszahlen für Wasserstoff und durch eine stetige Steigerung der Wertigkeit für Sauerstoff bis zum Grenzwert 7 zum Ausdruck.

Da eine eingehende Betrachtung der Abhängigkeit der Wertigkeit von der Stellung der Elemente im periodischen System zu viel Raum beanspruchen und kaum neue Gesichtspunkte ergeben würde, so verzichten wir auf dieselbe. Auch auf die interessante, von R. Abegg[1]) verteidigte Anschauung, daß sämtlichen Elementen eine übereinstimmende Maximalvalenz: acht, zukomme, kann hier nur hingewiesen werden.

Die Maximalvalenz nimmt, als Grenzwert der Verbindungsfähigkeit der Elemente, eine gewisse bevorzugte Stellung unter den verschiedenen Wertigkeitsmöglichkeiten ein; wir wollen uns deshalb etwas eingehender mit ihr beschäftigen und zunächst die Frage prüfen, durch welche Faktoren sie bestimmt wird.

Da, wie gezeigt wurde, die Wertigkeit keine den Atomen als solchen zukommende Eigenschaft ist, sondern erst infolge der Wechselwirkung verschiedener Atome in Erscheinung tritt, so

[1]) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Christiania 1902, und R. Abbeg, Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 39, 331 (1904).

Digitized by Google

muß ihr Grenzwert von der Natur der sich verbindenden Elementaratome abhängig sein. Für diese Abhängigkeit kann man auf Grund bestimmter Überlegungen eine befriedigende Vorstellung entwickeln, die wir am Beispiel des Eisenchlorids darlegen wollen. Die Bildung von Eisenchlorid aus Eisen und Chlor findet in folgender Formel ihren Ausdruck:

$$2\,Fe + 3\,Cl - Cl = FeCl_3 + FeCl_3.$$

Diese Reaktion kann aber nur dann erfolgen, wenn das Bindungsbestreben von Eisen zu Chlor größer ist als dasjenige von Chlor zu Chlor, d. h. wenn die Bindung von Chlor an Eisen (Fe—Cl) unter den gegebenen Bedingungen stärker ist, als die gegenseitige Bindung der Chloratome (Cl—Cl) im Chlormolekül. Sobald diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, muß eine Reaktion unter Bildung von Chlormolekülen erfolgen, wodurch die Nichtexistenz der nächst höheren Verbindungsstufe, also in unserem Falle des Eisentetrachlorids, bedingt wird.

Wenn sich also primär aus einer vierwertigen Eisenverbindung (z. B. FeS_2) eine Verbindung $FeCl_4$ bilden würde, so müßte das überwiegende Bindebestreben von Chlor zu Chlor folgenden Vorgang zur Folge haben:

$$FeCl_4 + FeCl_4 = Cl - Cl + FeCl_3 + FeCl_3.$$

Die Maximalvalenzzahl kann somit in diesen Fällen als Resultante der Stärkeverhältnisse der miteinander wetteifernden Bindemöglichkeiten der Atome aufgefaßt werden und wird durch diese in eindeutiger Weise bestimmt.

Da sich die erwähnten Stärkeverhältnisse der Bindungen mit der Natur der Atome in weiten Grenzen ändern, so erklärt es sich auch, daß die maximale Wertigkeit mit der Natur der sich verbindenden Atome wechselt, daß also z. B. Eisen gegenüber Sauerstoff mehr als dreiwertig ist, während es für Chlor diese Stufe nicht übersteigt.

Daraus ergibt sich auch sofort, daß die Verhältnisse dem Auftreten hoher Wertigkeitszahlen dann am günstigsten sein müssen, wenn sich von den Atomen oder Radikalen, die zu einer Verbindung zusammentreten, die gleichartigen nur schwach oder überhaupt nicht binden können.

Die Valenzverhältnisse werden in solchen Fällen auch viel von ihren Eigentümlichkeiten, besonders von ihrer scharfen.

Digitized by Google

zahlenmäßigen Umgrenzung, verlieren müssen. Diese Folgerung bietet den Schlüssel zur Erklärung der merkwürdigen Atomverhältnisse bei Amalgamen und Legierungen und der auffallenden Zusammensetzung der Kohlenoxydverbindungen der Metalle, wie z. B.: $NaHg_6$, $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ usw. Diese Verbindungen sind eben Vereinigungen von Atomen und Radikalen, die mit ihresgleichen keine stabilen Bindungen eingehen, denn Kalium, Quecksilber und wahrscheinlich auch die anderen Metalle sind einatomig und Kohlenoxyd ist monomolekular. Da die Grenze der Bindefähigkeit der Zentralatome in diesen Fällen mit der vollständigen Absättigung ihrer Affinität übereinstimmt, so zeigen die betreffenden Zentralatome in der Regel sehr hohe Maximalvalenzen.

c) Die Valenzeinheit als gerichtete Einzelkraft.

Die Tatsache, daß sich die Atome mit einer bestimmten Maximalzahl anderer Atome verbinden, wird auch heute noch vielfach so gedeutet, daß die Affinität der betreffenden Atome nur in einer bestimmten Anzahl von Valenzeinheiten zur Wirkung komme. Nach dieser Anschauung ist die Valenzeinheit ein als Einzelkraft wirkender, zum Zusammenhalt zweier Atome in einem Molekül genügender Bruchteil der Affinität eines Atomes. Einige Forscher nehmen ferner an, daß sich diese Einzelkräfte (Valenzeinheiten) von bestimmten Stellen der Oberfläche der Atome aus [1]) betätigen und mehrwertige Atome infolgedessen verschiedene gesonderte, an bestimmte Teile des Atoms gebundene Valenzeinheiten besitzen. Andere Forscher haben dieser Auffassung die Hypothese hinzugefügt, daß die Valenzeinheiten nur nach bestimmten Richtungen des Raumes [2]) wirken können. So sollen z. B. die vier Valenzeinheiten des Kohlenstoffatoms ihre anziehende Kraft von dessen Mittelpunkt aus in der Richtung der vier Ecken eines regulären Tetraeders zur Wirkung bringen.

Die Hypothese von der Valenzeinheit als gerichteter Einzelkraft bildet die Basis vieler theoretischer Entwickelungen unserer Zeit, besonders solcher, die sterische Verhältnisse berücksichtigen.

---

[1]) Erlenmeyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 40.
[2]) van 't Hoff, La chimie dans l'espace 1875.

Digitized by Google

Allein diese Auffassung der Valenzeinheit legt in deren Begriff mehr, als aus den Tatsachen gefolgert werden darf, bedingt Hypothesen über den inneren Bau der Atome[1]) und ergibt Probleme, welche trotz vielen Bemühens bisher nicht gelöst werden konnten. Sie führt z. B. dazu, an mehrwertigen Atomen bestimmte Stellen oder Teile zu unterscheiden, die unter sich als gleichwertig zu betrachten sind[2]), also von anderen Teilen verschieden sein müssen; sie fragt nach der relativen Stellung dieser gleichwertigen und ungleichwertigen Teile der Atome, nach der Wirkungsrichtung der Valenzeinheiten und ihrer Ablenkung, und verlangt, in konsequenter Weise entwickelt, bestimmte Vorstellungen über die Gestalt der Atome usw.

In richtiger Erkenntnis der Schwierigkeiten, die sich der Auffassung der Valenzeinheit als gerichteter Einzelkraft entgegenstellen, hat sich schon Lossen[3]) in seiner Abhandlung „Über die Verteilung der Atome in der Molekel" gegen derartige Vorstellungen ausgesprochen.

Er definiert die Valenz auf Grund der Tatsachen, ohne jede hypothetische Zutat, folgendermaßen: „Der Wert[4]) (die Valenz) eines Atomes ist eine Zahl, welche ausdrückt, wieviel Atome sich in der Bindungszone desselben befinden. Da die Zahl der mit dem nämlichen mehrwertigen Atom direkt verbundenen Atome in verschiedenen Molekülen wechselt, so ist auch der Wert des nämlichen mehrwertigen Atomes wechselnd." Claus[5]) hat sich in ähnlichem Sinne ausgesprochen. Er sagt: „Die Annahme von Valenzen, als in mehrwertigen Atomen präexistierender, ihrer Wirkungsgröße nach bestimmter Affinitätseinheiten ist eine ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese."

Es lassen sich denn auch eine ganze Reihe von Gründen gegen die Annahme von Valenzeinzelkräften an den Atomen geltend machen.

Schon die im vorigen Abschnitt eingehend berücksichtigte Erscheinung, daß die Wertigkeit alle möglichen Werte unterhalb der Maximalvalenz zeigen kann, spricht dagegen, denn es müßten

[1]) Wunderlich, Konfiguration organ. Moleküle, S. 8.
[2]) Lossen, Ann. d. Chem. u. Pharm., S. 204, 327.
[3]) Ibid. S. 204, 265.
[4]) Ibid. S. 204, 284.
[5]) Berl. Ber. 14, 432.

Digitized by Google

dann an den Elementaratomen der meisten Verbindungen eine ganze Reihe ungesättigter Einzelkräfte vorhanden sein, sofern man nicht noch die neue unbeweisbare Hilfshypothese hinzufügen wollte, daß die scheinbar noch freien Einzelkräfte sich gegenseitig absättigen können.

Die stichhaltigsten Gründe gegen die Annahme gerichteter Valenzeinzelkräfte lassen sich jedoch aus dem Verhalten gewisser Kohlenstoffverbindungen ableiten, weil bei den Kohlenstoffverbindungen die zu den Valenzverhältnissen in Beziehung stehenden Erscheinungen am besten charakterisiert sind. Die Betrachtung dieser Erscheinungen lehrt nun, daß man bei Annahme der Valenz als Einzelkraft für eine ganze Reihe sehr einfacher Vorgänge vergeblich eine zweckentsprechende Erklärung sucht, während man ohne diese Annahme zu zufriedenstellenden Vorstellungen gelangt. Erscheinungen solcher Art beobachtet man z. B. bei der Racemisierung optisch-aktiver Verbindungen, bei der Umwandlung von geometrischen Isomeren und im Verhalten von Kohlenstoffverbindungen mit mehreren doppelten Bindungen. Auf einige dieser Erscheinungen sei im folgenden kurz eingegangen.

α) Racemisierung optisch-aktiver Verbindungen.

Es ist bekannt, daß sich alle optisch-aktiven Verbindungen in ihre inaktiven Modifikationen umwandeln lassen. Einige Beispiele werden hierüber orientieren. Der optisch-aktive Amylalkohol liefert durch Erhitzen, durch Erwärmen mit Natron, ja schon bei der Darstellung des Alkoholates den inaktiven Alkohol[1]), aktive Milchsäure beim Erwärmen gewöhnliches Lactid[2]), Leucin mit Barytwasser, auf 166° erhitzt, inaktives Leucin[3]), aktive Asparaginsäure, als salzsaures Salz mit Wasser auf 170 bis 180° erhitzt, glatt inaktive Asparaginsäure[4]). Die aktiven Mandelsäuren gehen bei 180° in die inaktiven über[5]) usw.

Auf die Schwierigkeiten, welche sich einer richtigen Deutung solcher Racemisierungen entgegenstellen, hat schon Lewko-

[1]) Le Bel, Compt. rend. **87**, 213.
[2]) Lewkowitsch, Berl. Ber. **17**, 1576.
[3]) Schulze und Bosshard, Ibid. **18**, 388.
[4]) Michael und Wing, Ibid. **17**, 2984.
[5]) Lewkowitsch, Ibid. **16**, 1575, 2722.

Digitized by Google

witsch[1]) mit folgenden Worten hingewiesen: „Während die Überführung der Paramandelsäure in die beiden aktiven Isomeren sich durch die Hypothese von van 't Hoff leicht erklären läßt, bietet die Erklärung der umgekehrten Erscheinung große Schwierigkeiten.“ Dies ist in der Tat der Fall, denn bei Aufrechterhaltung des Begriffes gesonderter Valenzeinheiten muß man zur Erklärung dieser Umwandlungen annehmen, daß unter dem Einfluß der umlagernden Agenzien oder Bedingungen die einzelnen Radikale oder die Valenzeinheiten selbst mit den an sie geketteten Radikalen ihre Plätze vertauschen. Bei der ersten Annahme müßten einzelne Radikale innerhalb eines gewissen Zeitteilchens nicht mehr mit dem Kohlenstoffatom verbunden sein und infolgedessen das Bestreben haben, zu den unter den Versuchsbedingungen beständigsten Molekülen zusammenzutreten. Bei der Racemisierung optisch-aktiver Körper müßten somit bestimmte Nebenprodukte gebildet werden, welche Folgerung in dem tatsächlich sehr glatten Reaktionsverlauf keine Stütze findet. Nähme man zweitens an, die Valenzeinheiten mit den an sie geketteten Radikalen könnten ihre gegenseitigen Stellungen wechseln, so müßten, da die Valenzeinheiten an bestimmte Teile des Atoms gebunden sind, auch die Teile des Atoms ihre relativen Stellungen zueinander ändern können. Die das Atom bildende Materie müßte also bis zu einem gewissen Grade beweglich sein, was ohne sichere Begründung unwahrscheinlich ist.

β) Umlagerung geometrisch-isomerer Substanzen.

Nach van 't Hoff beruht die beschränkte Drehbarkeit doppelt gebundener Kohlenstoffatome, die man zur Erklärung der Existenz stereoisomerer Äthylenisomeren voraussetzen muß, darauf, daß die vier, die Doppelbindung bildenden Valenzeinzelkräfte, infolge ihrer Richtung nach den Tetraëderecken, nicht parallel zueinander wirken, sondern unter bestimmten Winkeln. Mit den bekannten Umwandlungen geometrischer Isomeren ist diese Annahme jedoch schwer vereinbar. Im folgenden mögen zunächst einige dieser Umwandlungen Erwähnung finden.

Maleïnsäure geht durch Mineralsäuren, am schnellsten durch

[1]) Lewkowitsch, Berl. Ber. 16, 2722.

Digitized by Google

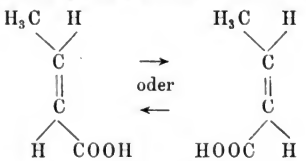
Halogenwasserstoffsäuren, quantitativ in Fumarsäure über [1]), ebenso durch Erhitzen in 10- bis 30 proz. wässeriger Lösung auf 200 bis 220° [2]).

Die Ester der Maleïnsäure verwandeln sich ebenfalls durch Halogenwasserstoffsäure, quantitativ durch eine Spur von Jod [3]), in die der Fumarsäure. Der umgekehrte Vorgang kann auch eintreten: Fumarsäure geht bei der Destillation in Maleïnsäureanhydrid über.

Crotonsäure verwandelt sich beim anhaltenden Erhitzen auf 160 bis 180° in Isocrotonsäure [4]), β-Chlorcrotonsäure bei zwanzigstündigem Erhitzen auf 160° in β-Chlorisocrotonsäure [5]) usw.

Die bekannte, zur Erklärung dieser Umwandlungen von J. Wislicenus [6]) aufgestellte Hypothese, daß die begünstigten Konfigurationen aus den unbegünstigten durch Vermittelung von Zwischenprodukten entstehen, hat die experimentelle Prüfung nicht bestehen können und muß deshalb als unhaltbar bezeichnet werden.

Noch gezwungener erscheint folgende von J. Wislicenus für die Übergänge der geometrisch-isomeren Crotonsäuren:



vorgeschlagene Erklärung:

Danach sollen [7]) entweder die an >C=C< gebundenen Radikale im Sinne der Bildung beständigerer Verbindungen direkt ihren Platz wechseln können, oder es soll die zweifache Bindung beider Kohlenstoffatome zeitweise so stark gelockert werden, daß

---

[1]) Kekulé, Ann. Supp. **1**, 134; Ann. **223**, 186.
[2]) I. Tanatar, Berl. Ber. **23**, Ref. 433.
[3]) Osipoff, Ibid. **12**, 2065; Anschütz, Ibid. 2282.
[4]) Fittig, Ibid. **9**, 1194.
[5]) Friedrich, Ann. S. 219, 370.
[6]) J. Wislicenus, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, S. 33.
[7]) J. Wislicenus, loc. cit. S. 55.

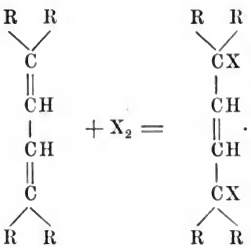
Digitized by Google

unter der Wirkung energischerer Affinitäten die Systeme gedreht werden; darauf soll das die Drehung nicht veranlassende Radikal an die naszierende Valenz desselben Kohlenstoffatoms treten und zuletzt die doppelte Bindung wieder hergestellt werden.

Die Notwendigkeit solcher komplizierter Annahmen zeigt, daß die Hypothese von der gerichteten Valenzeinzelkraft zu sehr unwahrscheinlichen Folgerungen führt. Berücksichtigt man ferner noch, daß diese Hypothese die Erscheinung der Anlagerung von Addenden in Transstellung an die Äthylenbindung ebenfalls nicht erklären kann, so wird man schließen dürfen, daß sie sich auf dem Gebiete der Äthylenisomeren nicht bewährt hat.

γ) Verhalten von Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Äthylenverbindungen.

Auch Äthylenverbindungen mit mehreren Doppelbindungen bieten Erscheinungen, die mit der Annahme, die Valenz sei eine gerichtete Einzelkraft, nicht vereinbar sind. Verbindungen, in denen die beiden Äthylenbindungen im Sinne folgender Formeln: $>C{=}CH{-}CH{=}C<$ benachbart sind, haben nämlich, wie v. Baeyer zuerst an der Muconsäure gezeigt hat, die Fähigkeit, Addenden an den Endgliedern des aus vier Kohlenstoffatomen bestehenden Systems aufzunehmen, also nach folgender Gleichung zu reagieren:



Den sich darin äußernden ungesättigteren Zustand der endständigen Kohlenstoffatome des Systems erklärt man nach J. Thiele[1]) durch die Annahme, daß sich zwischen den beiden

[1]) Ann. 306, 87 (1899).

Digitized by Google

mittleren Kohlenstoffatomen bestimmte, bei der Absättigung der Valenzen der Äthylenbindungen ungesättigt gebliebene Affinitätsbeträge absättigen. Hierdurch erlangen diese mittleren Kohlenstoffatome einen gesättigteren Zustand als die Endkohlenstoffatome des Systems, welche letzteren deshalb bei Anlagerungsreaktionen von den Addenden bevorzugt werden. J. Thiele stellt diesen Zustand sogenannter konjugierter Doppelbindungen folgendermaßen graphisch dar: $>C=\underset{\smile}{C—C}=C<$.

Es liegt nun auf der Hand, daß die Möglichkeit der Zerlegung der Valenzen in Teilbeträge die Annahme bestimmter Valenzeinzelkräfte ausschließt. Wir sehen also, daß sich Gründe gegen die Auffassung, die Valenz sei eine gerichtete Einzelkraft, in den verschiedensten Gebieten der Chemie finden, so daß dieselbe vom chemischen Standpunkte aus als wenig wahrscheinlich zu bezeichnen ist.

d) Der elektrochemische Begriff der Valenz.

Aus den früheren Entwickelungen ergibt sich, daß die Valenzeinheit keine chemische Maßeinheit sein kann und daß ihr Affinitätswert mit der Natur der verbundenen Elemente in bestimmten Grenzen variiert. Es erscheint deshalb wertvoll, daß man auf elektrochemischem Wege für den Valenzbegriff einen von der Natur der Elemente unabhängigen Vergleichspunkt gewinnt, wenn man die Annahme, die im Ionenzustande mit den Atomen vereinigten, quantitativ unveränderlichen Elektrizitätseinheiten seien als Elektrizitätsatome (Elektronen) aufzufassen, zu Hilfe zieht. Atome und Radikale, welche, wie das Wasserstoffatom, bei ihrem Übergang in den Ionenzustand die der Einheit der Ladung entsprechende Elektrizitätsmenge von 96540 Coul. aufnehmen, werden dann als einwertige zu bezeichnen sein, oder allgemein ausgedrückt: Einwertig sind solche Atome, die sich mit einem Elektron verbinden oder mit Atomen äquivalent sind, die sich mit einem Elektron vereinigen. Damit soll aber nicht ausgedrückt werden, daß die Affinität der Elementaratome allgemein elektrochemischer Natur sei, denn aus der Fähigkeit der Elementaratome, sich mit Elektronen zu vereinigen, und aus der Äquivalenz der Sättigungskapazität von Elektronen und einwertigen Elementar-

Digitized by Google

atomen folgt nicht notwendigerweise, daß auch die Betätigung rein chemischer Affinitäten elektrischer Natur ist.

Die Bindefestigkeit, mit der die Elektronen von den Atomen gekettet werden, wechselt bei den verschiedenen Elementen in sehr weiten Grenzen. Es zeigt sich also im Verhalten der Elementaratome gegenüber Elektronen und anderen Elementaratomen eine merkwürdige Übereinstimmung. Der gewöhnlichen Affinität, welche die Elemente zur Bildung von Verbindungen befähigt, stellt sich infolgedessen eine Elektroaffinität zur Seite, welche die Bildung von Elektroverbindungen (Ionen) vermittelt. Diese Elektroaffinität oder Haftintensität der elektrischen Ladung haben R. Abegg und G. Bodländer[1]) als Grundlage für eine Systematik der anorganischen Verbindungen zu verwenden gesucht. Da nämlich, nach ihrer Ansicht, für die Existenz der anorganischen Verbindungen nicht so sehr die Affinität der Atome zueinander, als vielmehr diejenige der Atome und Gruppen zur elektrischen Ladung ausschlaggebende Bedeutung besitzt, so erscheine es zweckmäßig, diese Verwandtschaft der Elemente und Radikale zur Elektrizität als Grundlage für eine Systematik der anorganischen Verbindungen zu wählen. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß die Elektroaffinität der Elementaratome zwar auf die Beständigkeit und Existenzfähigkeit von Verbindungen in wässerigen und anderen Lösungen von großem Einfluß sein wird, jedoch für die Existenz von Verbindungen überhaupt nicht in Betracht kommen kann. Es erscheint deshalb unwahrscheinlich, daß sich aus den Arbeiten von Abegg und Bodländer, denen wir wertvolle Aufschlüsse über das Verhalten anorganischer Verbindungen in Lösung verdanken, eine Grundlage für eine Systematik der anorganischen Verbindungen wird ableiten lassen.

e) Die ungesättigte Bindung oder sogenannte Doppelbindung.

Der ursprünglichen Bedeutung der Doppelbindung liegt die Annahme zugrunde, daß zwei Atome nicht nur durch eine, sondern auch durch zwei Einzelkräfte (Valenzen) miteinander verbunden

[1]) R. Abegg und G. Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 20, 453 (1899).

Digitized by Google

sein können. Gegen diese Auffassung spricht zunächst die schon nachgewiesene Unhaltbarkeit der Hypothese, daß die Valenzen gerichtete Einzelkräfte sind; und auch das ganze Verhalten der Verbindungen mit Doppelbindungen entspricht einer solchen verstärkten Bindung der Atome nicht, denn die durch Doppelbindungen miteinander verbundenen Atome sind chemischen Angriffen viel leichter unterworfen, als die nur durch eine Valenz verketteten. Da die maßgebenden Verhältnisse bis jetzt am eingehendsten bei den Kohlenstoffverbindungen klargelegt sind und die sich aus denselben ergebenden Schlüsse auf die anorganischen Verbindungen übertragen werden können, so sollen im folgenden die theoretisch wichtigen Gesichtspunkte an der Hand der Kohlenstoffverbindungen entwickelt werden.

Die durch Doppelbindung vereinigten Kohlenstoffatome zeichnen sich in der Regel durch erhöhte Reaktionsfähigkeit, also durch einen ungesättigten Zustand aus, so daß die Doppelbindung sich wie eine Sättigungslücke verhält, die durch Anlagerung bestimmter Komponenten ausgefüllt werden kann. Der treffendste Ausdruck für die durch den Doppelstrich gekennzeichnete Atombindung ist somit „Lückenbindung".

Infolge der mangelhaften Übereinstimmung zwischen den Strukturbildern und dem Verhalten der Verbindungen mit Doppelbindungen ist die Annahme der Verkettung zweier Atome durch zwei Valenzen schon von verschiedener Seite bekämpft worden. So schreibt z. B. Lossen[1]): „Das Sauerstoffatom nenne ich zweiwertig, weil sich in der Bindungszone eines Sauerstoffatoms zwei Wasserstoffatome, zwei Kohlenstoffatome, kurz, zwei Atome befinden können. Ein Atom kann sich aber nicht zweimal in der Bindungszone des nämlichen Kohlenstoffatoms befinden, das anzunehmen hat keinen Sinn. Meine Betrachtungsweise kennt keine sogenannten mehrfachen Bindungen mehrwertiger Atome." Auch F. W. Hinrichsen[2]) hat sich gegen die Annahme von Doppelbindungen ausgesprochen. Da nach ihm alle Elementaratome, welche in ihren Verbindungen die Maximalvalenz (Atomigkeit) nicht erreicht haben, ungesättigt sind, so stellen die Äthylen- und Acetylenverbindungen nichts anderes als einen speziellen Fall von

[1]) Ann. S. 204, 295.

[2]) F. W. Hinrichsen, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, S. 223.

Digitized by Google

Verbindungen mit ungesättigten Valenzen dar. Die Ansicht von Hinrichsen ist jedoch in dieser einfachen Form unhaltbar, denn wenn z. B. im Äthylen ungesättigte Valenzen vorhanden wären, so könnte man nicht einsehen, warum nicht auch Verbindungen wie Äthyl: $CH_3.CH_2—$, Äthyliden: $H_3C.CH=$, oder ungesättigtes Trimethylen: $CH_2<\begin{matrix}CH_2—\\CH_2—\end{matrix}$, darstellbar sind. Also gerade für das die Verbindungen mit Lückenbindungen in hervorragendem Maße charakterisierende Merkmal, daß die beiden ungesättigten Valenzen an benachbarten Atomen sich befinden müssen, bleibt Hinrichsen jegliche Erklärung schuldig.

Um eine bessere Übereinstimmung zwischen dem Strukturbild und dem Verhalten der Verbindungen mit Doppelbindungen zu erzielen, sind auch Spezialvorstellungen über die Natur der Doppelbindungen entwickelt worden, wovon die bekannteste die von v. Baeyer[1]) für die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen aufgestellte Spannungstheorie ist. Danach sollen die an der Bildung der Doppelbindung beteiligten, ursprünglich nach den Ecken eines Tetraëders wirkenden Valenzen bei ihrer Absättigung eine bestimmte Ablenkung erfahren, die sich als Spannung der abgesättigten Valenzen, d. h. als Bestreben, in den ungesättigten Zustand überzugehen, geltend macht. Dadurch würde sich erklären, daß, trotz der Doppelbindung, Aethylenkohlenstoffatome weniger fest miteinander verbunden sind, als einfach gekettete Kohlenstoffatome. Gegen dieses mechanische Bild, welches den Zustand der Äthylenvalenzen mit gespannten Federn vergleicht, sind verschiedene Einwände erhoben worden, so z. B., daß sich diese Verbindungen allgemein bei hohen Temperaturen bilden[2]), also unter Bedingungen, unter denen ein solch labiler Zustand möglichst unbeständig sein sollte.

Doch alle diese Schwierigkeiten sind Folgen der Hypothese, daß die Valenzen Einzelkräfte sind, eine Hypothese, der auch v. Baeyer in folgenden Worten Ausdruck gegeben hat: „da eine Affinität immer nur als Einheit wirkt und nicht in verschiedene, nach verschiedenen Richtungen wirkende Komponenten getrennt

[1]) v. Baeyer, Berl. Ber. **18**, 2277 (1885).

[2]) V. Meyer, Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, Berl. Ber. **23**, 582 (1890).

Digitized by Google

werden kann[1])". Sieht man von dieser Hypothese ab, so kann man für die mehrfache Bindung ein wesentlich zweckentsprechenderes Bild entwickeln. Um dieses Bild zu gewinnen, müssen wir uns zunächst an der Hand der Tatsache über den Affinitätszustand der in mehrfacher Bindung befindlichen Atome genauer orientieren.

Eine vergleichende Betrachtung der Äthylenverbindungen lehrt, daß der Sättigungsgrad der Äthylenkohlenstoffatome eine Art Mittelstellung zwischen demjenigen des gesättigten Kohlenstoffs in den Grenzkohlenwasserstoffen und dem des dreiwertigen Kohlenstoffs im Triphenylmethyl einnimmt, je nach der Natur der mit den Äthylenkohlenstoffatomen verbundenen Atome aber dem einen oder dem anderen dieser Sättigungszustände näher steht. Wir können infolgedessen sehr verschiedene Grade des ungesättigten Charakters von Äthylenkohlenstoffatomen konstatieren. Für gewöhnlich sind dieselben viel gesättigter als der dreiwertige Kohlenstoff des Triphenylmethyls, ja, die Äthylenkohlenstoffatome sind in einzelnen Fällen sogar so stark gesättigt, daß einzelne der für Äthylenverbindungen charakteristischen Anlagerungsreaktionen, so z. B. die Anlagerung von Brom (beim Tetraphenyläthylen usw.) ausbleiben. In anderen Fällen dagegen läßt sich der stark ungesättigte Charakter an bestimmten, einen höheren Sättigungsgrad vermittelnden Erscheinungen deutlich erkennen, so z. B. an der Polymerisationsfähigkeit gewisser Äthylenkörper, die im besonderen bei den schon unter Lichtwirkung sich polymerisierenden Verbindungen, wie Zimtsäure, Styrol, Cumarin usw. stark hervortritt. Endlich sind auch Äthylenverbindungen bekannt, deren Sättigungsgrad sich kaum von demjenigen des Triphenylmethyls unterscheidet, so z. B. das von C. Engler und W. Frankenstein[2]) untersuchte Dimethylfulven, welches mit Luftsauerstoff ein Disuperoxyd $C_8H_{10}O_4$ gibt, und andere Fulvenkörper, die unter denselben Bedingungen ebenfalls in Superoxyde übergehen. Auch die Terpenchemie weist bekanntlich Äthylenverbindungen (Pinen) auf, die durch Luftsauerstoff unter Bildung von Superoxyden verändert werden. Aus diesen Beobachtungen können wir nur einen Schluß ziehen, nämlich

[1]) Berl. Ber. **23**, 1275.
[2]) Berl. Ber. **34**, 2933 (1901).

Digitized by Google

den folgenden: Mehrfach gebundene Atome befinden sich in einem mit der Natur der an sie geketteten Atome wechselnden Sättigungszustande. Dieser ist geringer als der in der Strukturformel angedeutete, aber größer als der durch Valenzformeln ausdrückbare nächst niedrigere Sättigungsgrad.

f) Schlußbetrachtungen über Affinität und Valenz.

Die außerordentlich mannigfaltigen Abstufungen im Sättigungsgrad von valenzchemisch in gleicher Weise gebundenen Atomen finden in unseren Strukturformeln keine Darstellung und bei Annahme von bestimmten Valenzeinzelkräften verzichten wir überhaupt darauf, uns eine die Erscheinungen umfassende Vorstellung zu bilden. Alle diese Schwierigkeiten werden dagegen gehoben, wenn wir unsere Auffassung der Bindungsverhältnisse der Atome auf einer breiteren Grundlage, welche statt der Valenz die Affinität als Ausgangspunkt wählt, entwickeln [1]). Wir denken uns die Atome als Raumteile einheitlicher Materie und der Einfachheit halber kugelförmig und machen bezüglich der Affinität folgende einfache Annahme. Die Affinität ist eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen seiner Kugeloberfläche wirkende, anziehende Kraft. Aus dieser Auffassung der Affinität folgt notwendig, daß gesonderte Valenzeinheiten nicht bestehen. Die Valenz bedeutet ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, in welchem sich die Atome miteinander verbinden. Sie ist nicht von einem Atom allein, sondern von der Natur sämtlicher Elementaratome, die sich zum Molekül vereinigen, abhängig. Der bei gegenseitiger Bindung zweier Atome abgesättigte Affinitätsbetrag verteilt sich dann auf einen bestimmten kreisförmigen Abschnitt der Kugeloberfläche der Atome (Bindefläche) und wird mit der Natur dieser Atome in weiten Grenzen wechseln. Dadurch ergibt sich für die wechselnden Valenzverhältnisse der Elementaratome ein zweckentsprechendes Bild und die von ihren Größenverhältnissen abhängige Anordnung der Bindeflächen führt ohne Hilfshypothese zur räumlichen Ausgestaltung der Moleküle usw. Daß man auf dieser Grundlage auch für die Racemisierungserscheinungen, die Umlagerungs-

[1]) A. Werner, Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Vierteljahrsschr. der Züricher Naturf.-Ges. (1891).

Digitized by Google

vorgänge bei geometrischen Äthylenisomeren und die Stabilität ringförmig gebauter Moleküle einfache Vorstellungen gewinnt, habe ich an anderem Orte[1]) schon eingehend dargelegt. Wie sehr ferner die aus unserer Grundannahme entwickelten Folgerungen mit den tatsächlichen Beobachtungen auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie übereinstimmen, ist von E. Bloch[2]) gezeigt worden. Auch mit der in den folgenden Abschnitten entwickelten Lehre von den Nebenvalenzen ist diese Vorstellung in bester Übereinstimmung. Wir dürfen sie somit als den Tatsachen entsprechend und als der üblichen Valenzhypothese überlegen bezeichnen.

III. Die Verbindungen höherer Ordnung und die Lehre von der Koordination.

Einleitung.

Einleitend zu den nachfolgenden Entwickelungen erscheinen einige Bemerkungen über die Definition des Salzbegriffes von Wichtigkeit. Vom elektrochemischen Standpunkte aus bezeichnet man bekanntlich alle diejenigen Verbindungen als Salze, die sich in wässeriger Lösung in zwei entgegengesetzte Ionen spalten, sofern diese Ionen nicht Wasserstoff oder Hydroxyl sind. So wichtig diese elektrochemische Definition im allgemeinen ist, so kann sie doch keinen leitenden Gesichtspunkt für die Systematik der anorganischen Verbindungen liefern, weil sie nur eine spezielle Eigenschaft der chemischen Verbindungen, nämlich ihre Dissoziationsfähigkeit, berücksichtigt. Für die Systematik sind aber allgemeinere Grundlagen notwendig, und zwar können hierfür nur zwei in Frage kommen, nämlich die chemische Zusammensetzung und die Konstitution. Die erstere ermöglicht die Einteilung in Hauptgruppen, die zweite die Zerlegung der Hauptgruppen in Spezialgruppen. Es ist deshalb auch erklärlich, daß der Salzbegriff, der auf chemischer Grundlage zu Zwecken der Systematik

[1]) A. Werner, Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft **36** (1891) u. Derselbe, Lehrbuch der Stereochemie; Jena 1904.

[2]) E. Bloch, Alfred Werners Theorie des Kohlenstoffatoms; Wien u. Leipzig 1903.

Digitized by Google

entwickelt worden ist, früher eine ganz andere Definition hatte. Aber infolge der Änderungen in den Begriffsumschreibungen von Basen und Säuren hat diese Definition mit der Zeit eine solche Umwandlung erfahren, daß sie in der heute üblichen Form für die Systematik ganz unbrauchbar geworden ist. Diese Definition, die sich an die auch in der Nomenklatur scharf geschiedenen Begriffe von Säuren und Salzen anlehnt, ist etwa die folgende: Salze sind Verbindungen, die aus Säuren durch Ersatz der sauren Wasserstoffatome durch Metallatome entstehen.

Es ist klar, daß diese Umschreibung keine wissenschaftliche Definition des Salzbegriffes darstellt, denn da die Säure an sich schon ein Salz ist, nämlich das Salz des Wasserstoffs, so gibt uns die obige Definition nur eine Beschreibung der Bildung eines Salzes aus einem anderen.

Diese Auffassung der Salze, die alle Betrachtungen auf das Salz des Wasserstoffes zurückführt, ist nicht immer die maßgebende gewesen. Die Definition lautete früher: Ein Salz ist eine Verbindung, die sich durch Vereinigung einer Base mit einer Säure bildet. Unter Base und Säure verstand man die basischen und sauren Oxyde, und man nahm an, daß sie sich in Wasser als solche auflösen und daß sie in wässeriger Lösung als solche reagieren. Diejenigen salzartigen Verbindungen, die sich dieser Definition nicht unterordneten, trennte man als spezielle Verbindungsgruppen ab, so z. B. die Haloidsalze. Diese ältere Auffassung der Salzbildung würde in unserer heutigen Ausdrucksweise folgendermaßen lauten: Salze sind Verbindungen, die durch Vereinigung säurebildender und basenbildender Oxyde entstehen.

Letztere Definition kann, weil zwei Oxyde nie gleichen elektrochemischen Charakter haben, auch folgendermaßen ausgedrückt werden: Ein Salz ist eine Verbindung, die durch Vereinigung zweier Oxyde entsteht. Da wir nun heute wissen, daß sich zwei Chloride, zwei Sulfide usw. in derselben Weise wie zwei Oxyde zu salzartigen Verbindungen vereinigen können, und Oxyde, Chloride, Sulfide usw. Verbindungen gleicher (erster) Ordnung sind, so würde sich als umfassendere Definition der Salze die folgende ergeben: Salze sind Verbindungen, die durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung entstehen. Da aber nicht alle in dieser Weise gebildeten Verbindungen Salze in elektrochemischem Sinne sind, so müssen wir zur Vermeidung von Verwirrung

Digitized by Google

eine andere Bezeichnung einführen. Hierzu würden sich die folgenden eignen: Molekülverbindungen, Verbindungen höherer Ordnung oder Komplexverbindungen. Viele dieser Verbindungen haben aber durch die Valenzlehre schon eine zweckentsprechende strukturchemische Deutung erfahren und werden deshalb nicht mehr zu den Molekülverbindungen gerechnet, und der Begriff: Komplexverbindungen, hat schon eine bestimmte elektrochemische Bedeutung. Man wird deshalb die durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung entstehenden Substanzen am besten unter der schon von Blomstrand gebrauchten Bezeichnung: „Verbindungen höherer Ordnung", zusammenfassen.

Die Verbindungen höherer Ordnung kann man nach den an ihrem Aufbau beteiligten Molekülen in Untergruppen einteilen. So erhält man z. B., wenn die eine Komponente Ammoniak ist, Ammoniakadditionsprodukte, deren wichtigste Unterklasse die aus Ammoniak und Metallsalzen gebildeten Metallammoniake sind. Addiert sich Wasser an Verbindungen erster Ordnung, so entstehen Hydrate, zu denen auch die Sauerstoffsäuren gehören. Vereinigen sich einfache Halogenide (Chloride, Bromide usw.) zu Verbindungen höherer Ordnung, so entstehen Doppelhalogenide, welche eine Gruppe der sogenannten Doppelsalze bilden, usw. Es würde kaum möglich sein, hier alle Kombinationsmöglichkeiten einzeln aufzuzählen, und ein solches Beginnen wäre auch von wenig Nutzen, bevor eine zweckentsprechende Systematik uns den Überblick über die außerordentlich zahlreichen Verbindungen höherer Ordnung gestattet.

Von der Konstitution der meisten Verbindungen höherer Ordnung gibt uns die Valenzlehre nur verworrene Vorstellungen und die Mehrzahl der aufgestellten Formeln haben sich in der Regel als unzureichend erwiesen. Im folgenden soll deshalb die Konstitution der wichtigsten Gruppen von Verbindungen höherer Ordnung unter alleiniger Berücksichtigung der Eigenschaften der Verbindungen und unabhängig von der Valenzlehre abgeleitet werden. Dabei werden wir finden, daß sich die neu gewonnenen Strukturbilder zur Erklärung des Verhaltens anorganischer Verbindungen und zur Klarlegung der genetischen Beziehungen zwischen verwandten Verbindungsgruppen viel besser eignen als die gewöhnlichen Valenzformeln. Aus den entwickelten Konstitutionsvorstellungen werden sich ferner neue theoretische Gesichts-

Digitized by Google

punkte ergeben, die sich mit den aus der Valenzlehre abgeleiteten zu einer breiten theoretischen Grundlage vereinigen, welche die große Mehrzahl der anorganischen und organischen Verbindungen, besonders auch die großen Klassen der eigentlichen Molekülverbindungen, einheitlich zusammenzufassen gestattet.

A. Die Anlagerungsverbindungen.

1. Valenzchemische Vorstellungen über Bildung und Konstitution von Anlagerungsverbindungen.

a) Grundlegende Betrachtungen.

Fast alle Verbindungen erster Ordnung (nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe machen eine Ausnahme) haben die Eigenschaft, sich mit anderen Verbindungen ihrer Art zu vereinigen. Dies möge zunächst an einem einfachen Beispiel, welches gleichzeitig die Mannigfaltigkeit in den Anlagerungsverhältnissen illustriert, am Schwefeltrioxyd, gezeigt werden. Schwefeltrioxyd liefert z. B. folgende Additionsprodukte:

$$O_3S + OH_2 = O_3S.OH_2$$ [1]

$$O_3S + ClH = O_3S.ClH$$

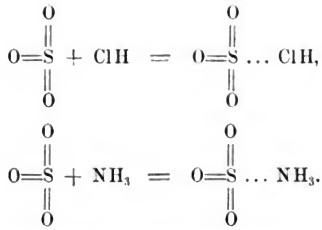
$$O_3S + NH_3 = O_3S.NH_3$$

Auf Grund der chemischen Untersuchung kann man nun in ziemlich einfacher Weise nachweisen, daß die Vereinigung der heterogenen Moleküle durch Atombindungen zwischen dem positiveren Atom des Schwefeltrioxyds, also dem Schwefel, und den negativen Elementaratomen der anderen Moleküle: Sauerstoff, Chlor und Stickstoff, im Sinne folgender schematischen Darstellung stattfindet:

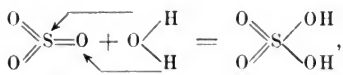
$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ O{=}S \\ \| \\ O \end{array} + OH_2 = \begin{array}{c} O \\ \| \\ O{=}S \\ \| \\ O \end{array} \ldots OH_2,$$

[1]) Diese Formeln sollen keine Strukturformeln sein, sondern nur zeigen, welche Einzelkomponenten sich addieren.

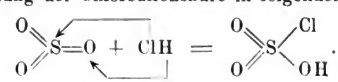
Digitized by Google



Die Valenzlehre erklärt bekanntlich diese Additionsvorgänge durch die Fähigkeit der zweiwertig gebundenen Sauerstoffatome, in Hydroxylgruppen oder substituierte Hydroxylgruppen überzugehen, also z. B. die Bildung der Schwefelsäure nach folgendem Schema:



oder die Bildung der Chlorsulfonsäure in folgender Weise:



Dieser scheinbar einfachen und zweckentsprechenden Erklärung der Additionsvorgänge obiger Art ist es zuzuschreiben, daß die Konstitutionslehre der anorganischen Verbindungen im Anfangsstadium stehen geblieben ist, und zwar weil diese aus der Valenzlehre abgeleitete Vorstellung aus den im folgenden eingehend erörterten Gründen unhaltbar ist.

b) Unhaltbarkeit der für den Anlagerungsvorgang auf Grund der Valenzlehre entwickelten Vorstellungen.

α) Allgemeine Gründe gegen das Valenzschema. 1. Dadurch, daß die Erklärung auf der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs fußt, wird den Verbindungen zweiwertiger Metalloide, den Oxyden, Sulfiden usw., speziell aber den Sauerstoffverbindungen eine Sonderstellung angewiesen, denn für Verbindungen einwertiger Elemente, z. B. die Halogenide, ist eine Tendenz oder Fähigkeit zur Bildung von hydroxylartigen Gruppen ausgeschlossen.

Digitized by Google

Infolgedessen entzieht diese Vorstellung den Erörterungen über die Konstitution der durch Vereinigung von Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden usw. sich bildenden Verbindungen (Doppelhalogenide), die Möglichkeit analoger Auffassung. Eine Analogie zwischen der Vereinigung zweier Oxyde zu einem Sauerstoffsalz:

$$K_2O + SO_3 = K_2SO_4,$$

und der Vereinigung zweier Chloride zu einem Chlorosalz:

$$KCl + AuCl_3 = K(AuCl_4),$$

ist nach dieser theoretischen Vorstellung nicht nur nicht zu erwarten, sondern es ist auch nicht möglich, für die tatsächlich vorhandene Analogie eine zweckentsprechende Formulierung zu finden, wie durch die zahlreichen, aber fruchtlosen Versuche, die Haloiddoppelsalze im Valenzsystem unterzubringen, genügend bewiesen wird.

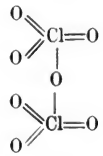
Die Doppelhalogenide gehören deshalb auch heute noch zu den Verbindungen, deren Konstitution sich nur gezwungen durch Valenzformeln darstellen läßt und diese Verbindungen werden deshalb noch vielfach als nebensächliche oder Molekülverbindungen auf die Seite gestellt. Das Schicksal der Doppelhalogenide teilen eine ganze Reihe anderer großer Verbindungsklassen.

2. Da die aus der Valenzlehre abgeleitete Erklärung der Additionsreaktionen auch die leichte Beweglichkeit der an den doppelt gebundenen Sauerstoff sich addierenden Radikale (Wasserstoff, Metall usw.) voraussetzt, werden alle diejenigen Additionsverbindungen von einer analogen Betrachtung ausgeschlossen (z. B. Ätheradditionsprodukte usw.), bei denen eine solche Beweglichkeit nicht vorhanden ist.

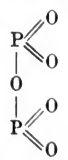
β) Spezielle Gründe gegen die valenzchemische Erklärung. Neben den soeben hervorgehobenen allgemeinen sprechen auch eine ganze Reihe spezieller Gründe gegen die Ansicht, daß die Fähigkeit zur Bildung von Hydroxylgruppen als Ursache der Vereinigung von Oxyden mit anderen Verbindungen anzusehen sei, wie sich z. B. aus dem Verhalten der Oxyde bei der Hydratisierung ergibt. Es sollten sich nämlich dann die sauerstoffreichsten Oxyde RuO_4 und OsO_4 für die Hydratbildung am geeignetsten erweisen, während gerade diese, trotz der vier doppeltgebundenen Sauerstoffatome, kein Wasser aufnehmen, also nicht als Säureanhydride wirken. Übrigens konstatiert man all-

Digitized by Google

gemein, daß die Zahl der an Oxyde sich addierenden Wassermoleküle von der Anzahl der vorhandenen doppeltgebundenen Sauerstoffatome, die nach der Valenzlehre die Anzahl der sich addierenden Wassermoleküle bestimmen sollte, vollkommen unabhängig ist. Während z. B. das Chlorheptoxyd



mit sechs zweiwertig gebundenen Sauerstoffatomen nur ein Molekül Wasser addiert, vereinigt sich das Phosphorsäureanhydrid



mit nur vier doppeltgebundenen Sauerstoffatomen mit drei Molekülen Wasser usw.

Da in den gebildeten Hydratformen $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4 immer noch doppeltgebundene Sauerstoffatome vorhanden sind, so wäre, sofern diese durch Hydroxylbildung die Addition des Wassers vermittelten, auch nicht zu verstehen, warum Überschlorsäure nicht auch als H_7ClO_7 siebenbasisch und Phosphorsäure als H_5PO_5 fünfbasisch wirken.

Betrachten wir dagegen die Zusammensetzung der Sauerstoffsäuren $H(ClO_4)$, $H_2(SO_4)$, $H_3(PO_4)$ usw. ohne vorgefaßte Meinung, so erkennen wir, daß die Zahl vier anscheinend eine Art Grenzzahl der Sauerstoffatome in den Säuren darstellt, die sowohl von der Anzahl der Hydroxylgruppen, als auch von der Anzahl der doppeltgebundenen Sauerstoffatome unabhängig ist und vielleicht deshalb auch mit der Zahl der Sauerstoffatome in den zur Hydratation unfähigen Oxyden RuO_4 und OsO_4 übereinstimmt. Die Hydroxylierung doppeltgebundener Sauerstoffatome kann nach

Digitized by Google

alledem nicht als Ursache der Vereinigung von Addenden mit Oxyden betrachtet werden und ist deshalb, sofern sie eintritt, nur eine sekundäre Erscheinung.

Gegen die aus der Valenzlehre entwickelte Ansicht von der Ursache der Addition spricht auch, daß sich Wasser nicht nur mit Oxyden, sondern in gleicher Weise auch mit Chloriden, Jodiden und anderen Verbindungen vereinigt, wie sich an zahlreichen Beispielen zeigen läßt. Ferner wird der künstliche Unterschied, den man zwischen der Hydratbildung bei Oxyden und derjenigen bei anderen Verbindungen, wie Chloriden, Fluoriden usw., durch Zurückführung der Entstehung der Oxydhydrate auf die bei Halogeniden ausgeschlossene Bildung von Hydroxylgruppen aufzustellen versucht hat, durch die Eigenschaften der Verbindungen als unberechtigt zurückgewiesen.

Man findet nämlich, daß sich die Hydrate von Halogeniden vielfach vollkommen wie die Hydrate von Oxyden verhalten. Um dies zu beweisen, sei das Verhalten von Schwefeltrioxyd und Goldtrichlorid gegen Wasser verglichen. Beide Verbindungen verbinden sich mit Wasser, und zwar mit einem Molekül nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} + OH_2 = \begin{matrix} O \\ OS.OH_2 \\ O \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} Cl \\ ClAu \\ Cl \end{matrix} + OH_2 = \begin{matrix} Cl \\ ClAu.OH_2 \\ Cl \end{matrix}$$

Sowohl das Vereinigungsprodukt von Schwefeltrioxyd und Wasser, als auch dasjenige von Wasser und Goldchlorid, sind Säuren. Trotzdem sich also in letzterem Falle nach der Valenzvorstellung keine Hydroxylgruppe herausbilden kann, so entsteht doch eine Verbindung mit Säurefunktion. Ein Unterschied ist also weder in der Art der Entstehung noch im Verhalten der gebildeten Hydrate zu beobachten, und die Aufstellung eines solchen muß deshalb als rein willkürlich bezeichnet werden. Daß im Hydrat des Goldchlorids der Sauerstoff des Wassers mit dem Goldatom in Bindung getreten ist, wodurch die vollständige Analogie zwischen Schwefelsäure und Goldchloridhydrat auch konstitutionell hergestellt wird, ist äußerst wahrscheinlich, aber

Digitized by Google

im speziellen noch nicht bewiesen. Dagegen läßt sich der Konstitutionsnachweis, wie im folgenden gezeigt wird, bei den Hydraten anderer Chloride mit voller Schärfe durchführen.

2. Neue Vorstellungen über Bildung und Konstitution von Anlagerungsverbindungen.

Analog dem Schwefeltrioxyd verhält sich Platinchlorid, $PtCl_4$, gegenüber einer großen Anzahl von Verbindungen erster Ordnung.

Es vereinigt sich z. B. mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure:

$$Cl_4Pt + 2\,ClH = Cl_4Pt(ClH)_2,$$

ferner mit zwei Molekülen Wasser zu dem Hydrat:

$$Cl_4Pt + 2\,OH_2 = Cl_4Pt(OH_2)_2,$$

und mit einem Molekül Wasser und einem Molekül Chlorwasserstoff zu:

$$Cl_4Pt + OH_2 + ClH = Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}OH_2\\ClH\end{matrix}.$$

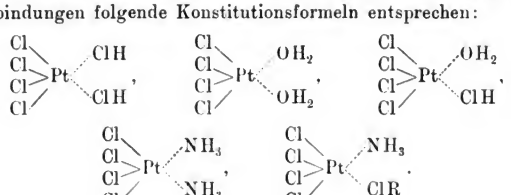
Durch Vereinigung mit Ammoniak bildet sich ein Ammoniakadditionsprodukt:

$$Cl_4Pt + 2\,NH_3 = Cl_4Pt(NH_3)_2,$$

und bei gleichzeitiger Addition von Ammoniak und Chlorid entsteht die Verbindung:

$$Cl_4Pt + NH_3 + ClR = Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}.$$

Für diese Additionsverbindungen des Platinchlorids müssen wir nun den Beweis erbringen, daß die Vereinigung der Moleküle ClH, OH_2, NH_3, ClR durch Atombindungen zwischen dem Platinatom und dem Cl, O oder N der sich anlagernden Moleküle erfolgt, d. h. wir müssen beweisen, daß den gebildeten Anlagerungsverbindungen folgende Konstitutionsformeln entsprechen:

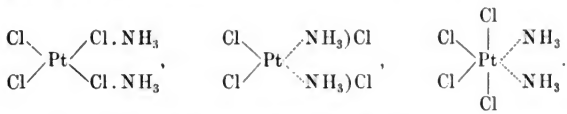


a) Konstitutionsbeweis für die Ammoniakverbindungen.

Die Platinammoniakverbindung, $Pt\begin{matrix}Cl_4\\(NH_3)_2\end{matrix}$, besteht in zwei isomeren Formen, als Platiniammin- und Platinisemidiaminchlorid. Auf die Ursache der Isomerie, die sterischer Natur ist, werden wir in einem speziellen Kapitel zurückkommen.

Durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit konnte nachgewiesen werden, daß beide Isomeren in verdünnter wässeriger Lösung elektrolytisch so wenig dissoziiert sind, daß keine merklichen Beträge an Chlorionen vorhanden sein können. Diese Tatsache läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß sämtliche Chloratome in direkter Bindung mit dem Platinatom stehen. Denn, wären die Chloratome im Sinne der Konstitution von Ammoniumsalzen in folgender Weise gebunden: $(Pt.NH_3)Cl$, so müßten sie in wässeriger Lösung in weitgehendem Maße elektrolytisch dissoziiert sein, was sich durch große elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung, durch Entwickelung von Salzsäure beim Übergießen der Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch Fällbarkeit des Chlors durch Silbernitrat müßte nachweisen lassen. Da aber alle diese Reaktionen auf den ionogenen Charakter der Chloratome versagen, so befinden sich diese in nicht ionisierbarer Bindung, d. h. in direkter Bindung mit dem Platin. Nachdem die Frage nach der Bindungsweise der Chloratome entschieden ist, müssen wir noch über die Bindungsweise der Ammoniakmoleküle Klarheit gewinnen.

Für die Bindung der Ammoniakmoleküle lassen sich folgende Möglichkeiten voraussehen:



Die Unrichtigkeit der ersten Formel ergibt sich aus der Möglichkeit, die Chloratome durch bestimmte Reagenzien aus dem Molekül zu entfernen, ohne die Ammoniakmoleküle in Mitleidenschaft zu ziehen. So kann man z. B. durch Reduktion zwei Chloratome herausnehmen, wobei eine Verbindung von der

Digitized by Google

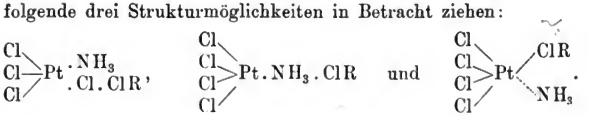
Formel $Cl_2Pt(NH_3)_2$ entsteht, in der sich die beiden Chloratome ebenfalls in nichtdissoziierender Bindung befinden. Ferner kann man aus $Cl_2Pt(NH_3)_2$ durch doppelten Umsatz mit Silber- und anderen Metallsalzen eine ganze Reihe von Verbindungen, $X_2Pt(NH_3)_2$, darstellen, ohne daß Ammoniak austritt, ein Beweis, daß die Bindung des Ammoniaks insofern von derjenigen der Chloratome unabhängig ist, als diese nicht als Bindeglied zwischen Platin und Ammoniak wirken können, wie es die erste Formel ausdrückt. Die beiden Ammoniakmoleküle müssen somit in direkter Bindung mit dem Platinatom stehen; eine andere Möglichkeit ist ausgeschlossen. Daß auch eine ammoniumsalzartige Bindung, wie sie Formel II ausdrückt, unmöglich ist, ergibt sich aus dem schon erbrachten Nachweis, daß sich sämtliche Chloratome übereinstimmend verhalten und in direkter Bindung mit dem Platin stehen. Daß sich ferner die beiden Ammoniakmoleküle in unabhängiger Bindung voneinander befinden, ergibt sich aus der Existenz von Verbindungen $Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}ClR\\NH_3\end{matrix}$, in denen ein Ammoniakmolekül und ein Molekül ClR an das Platinatom von $PtCl_4$ gebunden sind, d. h. ein Ammoniakmolekül von $Cl_4Pt(NH_3)_2$ durch RCl ersetzt ist. Dieser Auffassung entspricht auch die Möglichkeit, durch Einwirkung von Ammoniak die Verbindung $Cl_4Pt\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}$ in $Cl_4Pt(NH_3)_2$ überzuführen.

Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix} + NH_3 = Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} + ClR,$$

und lehrt, daß ein Ammoniakmolekül in $Cl_4Pt(NH_3)_2$ die Stelle von ClR in den Verbindungen $Cl_4Pt\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}$ einnimmt.

Für die Verbindung $Cl_4Pt\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}$ könnte man nun immer noch folgende drei Strukturmöglichkeiten in Betracht ziehen:

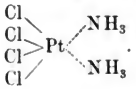


Die erste dieser Formeln fällt weg, weil beim Ersatz von ClR durch Ammoniak die Verbindung $Cl_4Pt(NH_3)_2$ entsteht, in der das

Digitized by Google

Ammoniak nicht an Cl gekettet sein kann. Die zweite der obigen Strukturmöglichkeiten, die übrigens kaum ernstlich in Frage kommen kann, wird durch die Eigenschaften der Verbindungen ausgeschlossen, denn das an die Ammoniakgruppe gebundene Chloratom müßte reaktionsfähig sein und in Lösung als Ion auftreten, was nicht der Fall ist. Es bleibt somit als einziger struktureller Ausdruck die dritte Formel übrig, in der NH_3 und ClR direkt an Platin gebunden sind. Damit ist auch für die aus $Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}$ entstehende Verbindung $Cl_4Pt(NH_3)_2$ der Beweis geliefert, daß die beiden Ammoniakmoleküle unabhängig voneinander und in direkter Bindung mit dem Platinatom stehen.

Daß diese Bindung durch den Stickstoff und nicht etwa durch den Wasserstoff des Ammoniaks erfolgt, ergibt sich aus der Möglichkeit, Ammoniak durch Pyridin oder andere Amine, deren Stickstoff keinen Wasserstoff mehr bindet, zu ersetzen. Als strukturelle Auflösung für die Verbindung $Cl_4Pt(NH_3)_2$ kann somit nur noch folgende Formel in Betracht kommen:



b) Konstitutionsbeweis für die Platinchlorwasserstoffsäure.

Der Verbindung $Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}$, für die wir die direkte Bindung von NH_3 und ClR an Platin bewiesen haben, stehen die Platinchlorwasserstoffsäure und ihre Salze: $PtCl_4R_2$, sehr nahe. Die nahen Beziehungen treten schon in den Formeln klar zutage:

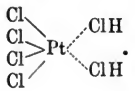
$$Cl_4Pt\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}, \qquad Cl_4Pt\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}, \qquad Cl_4P\begin{matrix}ClR\\ClR\end{matrix},$$

und sind auch experimentell einfach nachzuweisen, denn aus den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure kann man die anderen Verbindungstypen darstellen, so z. B. aus dem Pyridinchloroplatinat die ein und zwei Moleküle HCl weniger enthaltenden Verbindungen:

$$Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}ClHPy\\ClHPy\end{matrix} \longrightarrow Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}Py\\ClHPy\end{matrix} \longrightarrow Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}Py\\Py\end{matrix}.$$

Digitized by Google

Daraus geht hervor, daß HCl in der Platinchlorwasserstoffsäure in derselben Weise gebunden sein muß wie Pyridin und Ammonik in den Verbindungen Cl_4PtPy_2 und $Cl_4Pt(NH_3)_2$, d. h. an Platin. Der Platinchlorwasserstoffsäure kommt deshalb folgende Konstitutionsformel zu:



c) Konstitutionsbeweis für das Platinchloridhydrat.

Von den Additionsprodukten des Platinchlorids haben wir noch die Hydrate zu betrachten. Addiert Platinchlorid zwei Moleküle Wasser, so entsteht eine Verbindung $Cl_4Pt(OH_2)_2$, wobei die Chloratome durch die Addition von Wasser keinen ionogenen Charakter erlangen, sondern in Bindung mit Platin verharren. Das an sich schon in geringem Betrage elektrolytisch dissoziierte Wasser erfährt aber durch den Additionsvorgang eine bedeutende Verstärkung der Dissoziation, so daß sich das Hydrat als zweiwertige Säure verhält *):

$$Cl_4Pt \begin{matrix} \cdot OH)H \\ \cdot OH)H \end{matrix}.$$

Durch Silbernitrat entsteht infolgedessen aus einer wässerigen Lösung von Platinchlorid kein Chlorsilber, sondern eine Verbindung von der Formel $Cl_4Pt \begin{matrix} \cdot OH.Ag \\ \cdot OH.Ag \end{matrix}$, und auch andere Salze der Säure, $\left(Pt\begin{matrix}Cl_4\\(OH)_2\end{matrix}\right)H_2$, konnten dargestellt werden. Platinbromid

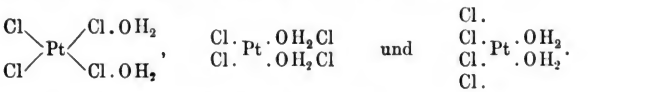
*) Auf dieses Verhalten des Platinchlorids hatte ich schon hingewiesen und die Bedeutung desselben in vollem Maße erkannt [Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jahrg. 41, S. 254 (1806)], bevor die eingehenden Untersuchungen über die Hydrate des Goldchlorids und des Platinchlorids von F. Kohlrausch[1]), von W. Hittorf und H. Salkowsky[2]) und von A. Miolati[3]) erschienen waren.

[1]) Wiedemanns Ann. **63**, 423 (1897).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 546 (1899).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 445 (1900).

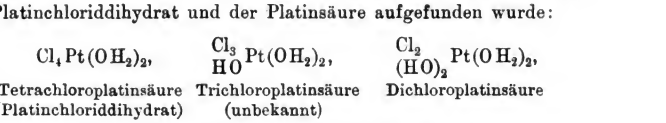
Digitized by Google

und Platinjodid verhalten sich in wässeriger Lösung wie Platinchlorid. Dieses Verhalten zeigt, daß die Hydrate vollkommene Analoga zu den Halogenplatinsäuren sind.

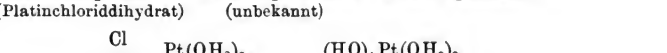
Für die Frage nach der Konstitution des Platinchloridhydrats werden folgende Möglichkeiten in Betracht kommen:



Von allen diesen Formeln wird nur die letzte der Forderung gerecht, daß sich das Wasser in derselben Bindung befinden muß wie in der Platinsäure, in der bekanntlich sämtlicher Sauerstoff mit dem Platinatom in direkter Bindung steht. Daß dies aber der Fall sein muß, ergibt sich aus Arbeiten von Miolati und seinen Schülern, durch die folgende Übergangsreihe zwischen dem Platinchloriddihydrat und der Platinsäure aufgefunden wurde:



Tetrachloroplatinsäure (Platinchloriddihydrat) — Trichloroplatinsäure (unbekannt) — Dichloroplatinsäure

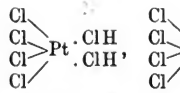


Monochloroplatinsäure — Platinsäure

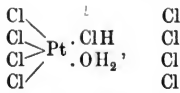
Diese interessante Übergangsreihe läßt die Beziehungen des Platinchloridhydrats zum Hydrat des Platinoxyds, $PtO_2 + 4\,H_2O$ (Platinsäure), klar erkennen, und ein Zweifel an der übereinstimmenden Konstitution kann um so weniger bestehen, als die chlorärmeren Glieder der Reihe aus den chlorreicheren durch Ersatz von Chlor durch Hydroxyd dargestellt werden können.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch zwischen Platinchloriddihydrat und Platinchlorwasserstoffsäure ein Zwischenglied, $Cl_4Pt\begin{matrix}ClH\\OH_2\end{matrix}$, besteht, welches die nahen Beziehungen dieser Verbindungen in voller Schärfe erkennen läßt und unserer aus der Konstitution der Platinammine gefolgerten Konstitution der Platinchlorwasserstoffsäure eine neue Stütze bietet. Fügen wir diese Verbindungen in unsere obige Reihe ein, so erhalten wir folgende Übersicht:

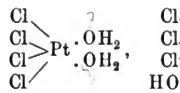
Digitized by Google



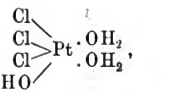
Platinchlorwasserstoffsäure



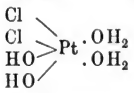
Pentachloroplatinsäure



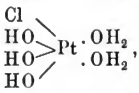
Tetrachloroplatinsäure



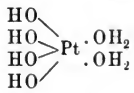
Trichloroplatinsäure



Dichloroplatinsäure



Monochloroplatinsäure

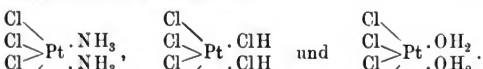


Platinsäure

Mit Ausnahme des vierten Gliedes sind alle diesen Formeln entsprechenden Verbindungen bekannt; es sind alles zweibasische Säuren, deren Salzformen sich vielfach bis in die Einzelheiten entsprechen.

d) Schlußsatz.

Unsere Betrachtungen haben dazu geführt, den aus Platinchlorid entstehenden Additionsprodukten folgende übereinstimmenden Strukturformeln zuzuerteilen:

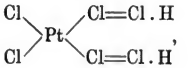


Diese Strukturformeln zwingen zur Annahme, daß das Platinatom des Platinchlorids noch zwei Gruppen an sich zu ketten vermag und zwar ohne daß dabei die Bildung von Hydroxylgruppen in Betracht kommt.

Daraus ergibt sich, daß die aus der Valenzlehre zur Erklärung dieser Anlagerungsprodukte abgeleiteten Vorstellungen unhaltbar sind. Die Valenzlehre erweist sich aber noch in anderer Hinsicht als unzulänglich. Während nämlich unsere aus den Eigenschaften der Verbindungen abgeleiteten Konstitutionsformeln die nahen Beziehungen der scheinbar ganz verschiedenartigen Verbindungen sofort erkennen lassen, sind auf dem Boden der Valenzlehre so verschiedenartige Formeln aufgestellt worden, daß die Beziehungen der einzelnen Verbindungsklassen nicht mehr erkannt werden können. Dies sei im folgenden noch kurz beleuchtet.

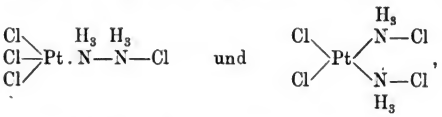
Digitized by Google

Für die Platinchlorwasserstoffsäure verteidigen bekanntlich auch heute noch viele die von Blomstrand zuerst aufgestellte Formel:

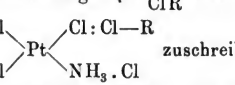


mit dreiwertigem Chlor.

Die beiden isomeren Metallammoniake: $Cl_4Pt(NH_3)_2$, sollen nach Cleve und Jörgensen folgenden Formeln entsprechen:

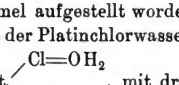


mit fünfwertigem Stickstoff, wobei angenommen wird, daß sich zwei fünfwertige Stickstoffatome aneinander ketten können. Der Verbindung $Cl_4Pt\overset{NH_3}{ClR}$ wird man dann wahrscheinlich die Formel

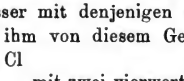


zuschreiben [1]).

Für das Hydrat des Platinchlorids: $Cl_4Pt(OH_2)_2$, ist zwar bis jetzt noch keine Formel aufgestellt worden; es müßte aber, da es als zweibasische Säure der Platinchlorwasserstoffsäure entspricht, folgende Formel:



, mit dreiwertigem Chlor und vierwertigem Sauerstoff erhalten. Da jedoch die Anlagerungsverbindungen von Wasser mit denjenigen von Ammoniak übereinstimmen, so würde ihm von diesem Gesichtspunkte aus die Formel:



, mit zwei vierwertigen Sauerstoffatomen zukommen, und da keine dieser Formeln die Beziehungen zur Platinsäure erkennen läßt, so müßte man, um auch diese zum Ausdruck zu bringen, noch eine dritte Formel aufstellen usw. Wir sehen hieraus, daß man auf dem Boden der reinen Valenz-

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 153 (1900).

Digitized by Google

lehre, unter Hinzuziehung von Hilfshypothesen, zwar zahlreiche Formeln ableiten kann, die aber alle ungeeignet sind, die charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen zum Ausdruck zu bringen, und die vollständig versagen, wenn diejenigen Beziehungen der Verbindungen, die als Grundlagen für eine natürliche Systematik dienen können, veranschaulicht werden sollen.

3. Theoretische Folgerungen aus den neuen Konstitutionsformeln.

a) Existenz von Restaffinitäten an den Verbindungen erster Ordnung.

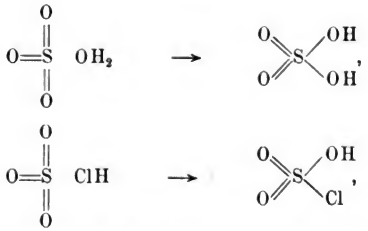
Das Vorhergehende hat gezeigt, daß wir zur Erklärung der Bildung von Verbindungen höherer Ordnung und zur Ableitung ihrer Konstitutionsformeln einer neuen theoretischen Grundlage bedürfen, welche die Tatsachen von einheitlichem Gesichtspunkte aus zusammenzufassen gestattet. Diese Grundlage ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

Da nach unseren früheren Betrachtungen über das Wesen der Doppelbindungen (von denen im Schwefeltrioxyd drei die Bindung des Sauerstoffs mit dem Schwefel vermitteln) am Schwefelatom des Schwefeltrioxyds noch ungesättigte Affinitätsbeträge vorhanden sind, so darf man annehmen, daß die Anlagerung neuer Komponenten an SO_3 in erster Linie durch diese Restbeträge von Affinität vermittelt wird. Sofern die ungesättigten Affinitätsbeträge am S von SO_3, Cl von HCl, O von H_2O und N von NH_3 zur stabilen Vereinigung der Einzelmoleküle genügen, so werden sie zur Bildung von bestimmten Atombindungen führen im Sinne folgender Formeln:

$$\begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} \cdots + \cdots OH_2 = \begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} \cdots OH_2.$$

Da aber auch am Sauerstoff (doppeltgebundenen) des SO_3 noch ungesättigte Affinitätskomponenten vorhanden sind, so können sich die primär gebildeten Additionsverbindungen in folgender Weise umlagern:

Digitized by Google



was dem Übergang der Molekülverbindungen in reine Valenzverbindungen entspricht. Solche Umlagerungen sind aber nicht unbedingt notwendig, denn die sich absättigenden Affinitätsbeträge können zum Zusammenhalt der Komponenten genügen, und dann ist nicht einzusehen, warum die reinen Additionsverbindungen nicht auch als solche beständig sein sollten. Die Umlagerung ist also nur ein sekundärer Vorgang, welcher der Anlagerung nicht unbedingt nachfolgen muß.

Diese Umlagerung fällt denn auch bei den Anlagerungsverbindungen des Platinchlorids, deren Bildung folgendermaßen zu deuten ist, fort. Wie durch Absättigung der Restaffinität am Schwefelatom des SO_3 die Addition eines Moleküls einer einfachen Verbindung bewirkt und die Bildung komplexer Verbindungen vermittelt wird, so ermöglicht die Absättigung zweier Restaffinitäten am Platinatom des Platinchlorids die Anlagerung von zwei einfachen Molekülen. In bezug auf Bildungsvorgang und auf Konstitution sind somit die aus SO_3 und $PtCl_4$ primär entstehenden Additionsverbindungen vollkommen analog:

$O_3S \ldots OH_2$, $O_3S \ldots ClH$, $O_3S \ldots NH_3$,
$Cl_4Pt:(OH_2)_2$, $Cl_4Pt:(ClH)_2$, $Cl_4Pt:(NH_3)_2$.

Die letzteren unterscheiden sich von den ersteren nur dadurch, daß sie sich nicht in reine Valenzverbindungen umlagern.

b) Theorie und Nachweis der Restaffinitäten.

Vergleicht man das Verhalten der verschiedensten binären Verbindungen, so überzeugt man sich bald, daß die für SO_3 und $PtCl_4$ nachgewiesene Eigenschaft, durch Absättigung von Restaffinitäten ihrer Zentralatome neue Molekülkomponenten anzu-

Digitized by Google

lagern, eine allgemeine Eigenschaft der Verbindungen erster Ordnung ist. Handelt es sich aber um den möglichst einwandfreien Nachweis der Existenz der Restaffinitäten, so muß man sich binärer Verbindungen bedienen, deren Säurereste in wässeriger Lösung keine elektrolytische Dissoziation erleiden. Man darf nämlich dann, wenn sich die Säurereste auch nach der Addition der neuen Komponenten in nicht dissoziierender Bindung befinden, schließen, daß sich die addierten Komponenten (die nachweisbar nicht mit dem Säurerest verbunden sind) an das Zentralatom angelagert haben. Zu dieser Beweisführung eignen sich unter anderen folgende Verbindungen: $PtCl_2$, $PdCl_2$, $Co(NO_2)_3$, $AuCl_3$, $TlCl_3$ usw.

Platinchlorür addiert z. B. 2 Mol. Ammoniak, 2 Mol. tertiäres Phosphin, 1 oder 2 Mol. Phosphortrichlorid, 1 oder 2 Mol. Kohlenoxyd, 1 Mol. Äthylen usw., wobei folgende Verbindungen entstehen:

$$Cl_2Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix},\quad Cl_2Pt\cdot\begin{matrix}PR_3\\PR_3\end{matrix},\quad Cl_2Pt.PCl_3,\quad Cl_2Pt\cdot\begin{matrix}PCl_3\\PCl_3\end{matrix},$$

$$Cl_2Pt.CO,\quad Cl_2Pt\cdot\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix},\quad Cl_2PtC_2H_4,\ \text{usw.}$$

Palladochlorid verbindet sich mit 2 Mol. Ammoniak, 1 oder 2 Mol. CO, 1 Mol. Phosphortrichlorid, 2 Mol. tertiärem Arsin usw. in folgender Weise:

$$Cl_2Pd\cdot\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix},\quad Cl_2Pd.CO,\quad Cl_2Pd\cdot\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix},\quad Cl_2Pd.PCl_3,$$

$$Cl_2Pd\cdot\begin{matrix}AsR_3\\AsR_3\end{matrix},\ \text{usw.}$$

In allen diesen Additionsverbindungen zeigen die beiden Chloratome des Plato- und Palladochlorids noch dieselben Eigenschaften wie in den ursprünglichen Chloriden, so daß durch den Additionsvorgang keine Änderung in ihren Bindungen erfolgt sein kann. Ähnliches gilt für das Chlor der Goldchloride in folgenden Verbindungen:

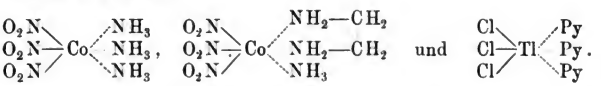
$$ClAu.PCl_3,\quad Cl.Au.P(OH_3),\quad Cl_3Au.OH_2.$$

Wir müssen somit annehmen, daß in allen diesen Verbindungen die Addition der neuen Molekülkomponenten in der Weise stattgefunden hat, wie es in den oben geschriebenen Formeln an-

Digitized by Google

gedeutet ist. Auch in folgenden Fällen kann die Art, wie der Additionsvorgang erfolgt, festgestellt werden.

Kobaltinitrit kann 3 Mol. Ammoniak oder 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Äthylendiamin aufnehmen, unter Bildung von Triamminitrinitritokobalt und Amminäthylendiamintrinitritokobalt: $(NH_3)_3Co(NO_2)_3$ und $\overset{en}{H_3N}Co(NO_2)_3$, die nachgewiesenermaßen monomolekular sind und keine NO_2-Gruppen in dissoziierbarem Zustande enthalten. In wässeriger Lösung zeigen sie ein so geringes elektrisches Leitvermögen, daß sie geradezu als Nichtleiter angesprochen werden müssen. Ebenso addiert Thalliumchlorid[1]) 3 Mol. Pyridin, und die Eigenschaften des in Alkohol und Äther leicht löslichen Additionsproduktes lassen erkennen, daß keine ammoniumsalzartige Verbindung vorliegt. Dem Triamminkobaltnitrit, der analogen Äthylendiaminverbindung und dem Tripyridinthalliumchlorid müssen somit folgende Konstitutionsformeln zukommen:



Die im vorhergehenden entwickelten Strukturformeln, die wir zum Unterschiede von den auf alleiniger Grundlage der gewöhnlichen Valenzlehre abgeleiteten als Koordinationsformeln bezeichnen, um anzudeuten, daß verschiedene einfache Moleküle zu einer höheren Einheit koordiniert sind, ergeben für die Atombindungsmöglichkeiten ein neues Prinzip, das folgendermaßen definiert werden kann:

Auch dann, wenn nach der Valenzzahl zu schließen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft ist, besitzen diese doch in den meisten Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen.

Die Möglichkeit dieser Betätigung läßt sich durch die Annahme erklären, daß an den Atomen noch bestimmte Restbeträge von Affinität ungesättigt sind, die in bestimmten Fällen stabile

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 347 (1900).

Digitized by Google

Atombindungen hervorbringen können. In welcher Weise der Wertigkeitsbegriff durch die Annahme solcher zu Atombindungen befähigter Restaffinitäten eine Änderung erfährt, soll im folgenden in den Grundzügen dargelegt werden.

4. Über Haupt- und Nebenvalenzen.

a) Definition von Haupt- und Nebenvalenzen.

Die neuen Strukturformeln der Molekülverbindungen verlangen, wie wir gesehen haben, für die meisten Elementaratome eine Erhöhung des ihnen bis jetzt zugeschriebenen Sättigungsvermögens. Die dadurch notwendig werdende Erweiterung der Valenzlehre ist somit derjenigen zu vergleichen, welche beim Übergang vom Begriff der konstanten zu dem der wechselnden Valenz eingetreten ist.

Während aber beim Übergang von der konstanten zur wechselnden Valenz die den Atomen neu zuerteilten Kräfteeinheiten von gleicher Art waren wie die an den Atomen schon vorhandenen, sind die zur Erklärung der Koordinationsformeln notwendigen, zu den Valenzen neu hinzutretenden Affinitätswirkungen davon bestimmt verschieden, denn sie binden ganz andere Radikale als die gewöhnlichen Valenzen. Wir müssen somit bei der Betrachtung der Koordinationsformeln zwei Arten von Valenzen unterscheiden, die zweckmäßig durch besondere Bezeichnungen unterschieden werden. Wir werden deshalb im folgenden von Hauptvalenzen im Sinne unserer gewöhnlichen Valenzen sprechen und die Restaffinitäten, die als Supplementärvalenzen zur Erklärung der Konstitution von Molekülverbindungen angenommen werden müssen, Nebenvalenzen nennen.

Für die Unterscheidung der Haupt- und Nebenvalenzen können vorderhand nur einige Hauptmerkmale angegeben werden, denn eine genaue Umschreibung der verschiedenen Valenzarten wird erst dann möglich sein, wenn man über ihre Beziehungen zueinander und die Änderungen, welche die einzelnen Valenzen unter Umständen erfahren, orientiert sein wird. Im großen und ganzen wird man sich jetzt mit folgenden Definitionen begnügen müssen.

a) Hauptvalenzen vereinigen einfache oder zusammengesetzte Radikale miteinander, die als selbständige Ionen auftreten können

Digitized by Google

oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen ionisierbarer Radikale äquivalent ist.

b) Nebenvalenzen stellen Affinitätswirkungen dar, welche Radikale aneinander ketten, die weder als selbständige einwertige Ionen wirken, noch mit solchen äquivalent sein können. Das Gesagte wird durch folgende konkrete Fälle näher erläutert:

Durch Hauptvalenzen können verbunden werden: — Cl, — Na, — NO_2, — CH_3 usw., durch Nebenvalenzen: — OH_2, — NH_3, — ClK, — $CrCl_3$ usw.

Nimmt man in diese Definitionen die moderne Anschauung über die Konstitution der Ionen auf, fügt man also die Annahme hinzu, bei der elektrolytischen Dissoziation vereinige sich das chemische Radikal mit einem Elektron, so ergibt sich folgende Umschreibung der beiden Begriffe.

1. Hauptvalenzen sind solche, deren Absättigungsvermögen durch die Äquivalenz mit einem Elektron gemessen wird.

2. Unter einer Nebenvalenz ist eine Affinitätswirkung zu verstehen, die zwar zwei Atomgruppen durch atomare Bindung vereinigen kann, jedoch nicht befähigt ist, ein Elektron zu ketten.

b) Über die Natur und die gegenseitige Beeinflussung von Haupt- und Nebenvalenzen.

Die Begriffsumschreibung der Haupt- und Nebenvalenzen führt zur Ansicht, daß Haupt- und Nebenvalenzen nur durch ihren Energieinhalt verschieden sind, so daß die Hauptvalenzen stärkeren Affinitätswirkungen entsprechen als die Nebenvalenzen. Für diese Auffassung spricht zunächst, daß bei der Bildung von Molekülverbindungen, also bei der Betätigung von Nebenvalenzen, solche Moleküle bevorzugt werden, deren Bindung an das Zentralatom durch Elemente erfolgt, die in den Valenzverbindungen des Zentralelementes schon eine Hauptrolle spielen. Dies ergibt sich aus Tatsachen der folgenden Art.

Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, deren Oxyde sich durch Beständigkeit auszeichnen, bilden durch Addition von Wasser oder Alkoholen gut charakterisierte Hydrate und Alkoholverbindungen, und bei den Sauerstoffsäuren sind die Alkalisalze die beständigsten und die höchsten Salzformen. Die Salze der durch beständige Sulfide ausgezeichneten Elemente geben Addi-

Digitized by Google

tionsprodukte mit Alkylsulfiden, so z. B. Quecksilber-, Silber- und Platinsalze, und andere dieser Elemente, wie Eisen, Chrom, Arsen, Antimon, zeichnen sich durch die Fähigkeit zur Bildung von Sulfosalzen aus. Die beständigen Halogenverbindungen der Platinelemente liefern wohlcharakterisierte und sehr beständige Doppelchloride, so z. B. die Platinchloride, Goldchlorid, Palladiumchlorid usw. Analoge Beziehungen würden sich noch manche anführen lassen.

Ferner spricht für unsere Ansicht die Tatsache, daß zwischen Haupt- und Nebenvalenzen eine Abhängigkeit besteht, so daß durch eine bestimmte Art der Absättigung der einen die anderen geschwächt oder auch verstärkt werden können.

So beobachtet man, daß höhere Oxyde, die in freier Form unbeständig sind, durch Salzbildung beständig werden. Dies trifft für das Eisentrioxyd zu, welches in den Ferraten beständig ist, ferner für die den Bromaten und zahlreichen Persalzen entsprechenden Oxyde, die man in freier Form nicht darstellen kann usw. Ähnliches ist auch für die höheren Halogenisierungsstufen nachweisbar. Mangantri- und -tetrachlorid sind in freier Form nicht zu isolieren, lassen sich aber leicht in Form von Doppelchloriden darstellen; ebenso zeigt Bleitetrachlorid in seinen Doppelchloriden eine viel größere Beständigkeit als in freier Form. Daß der dreiwertige Zustand des Kobalts, der in den gewöhnlichen Salzen außerordentlich unbeständig ist, durch Addition von Ammoniak sehr beständig wird, ist ebenfalls eine Erscheinung dieser Art. Daß aber umgekehrt die Hauptvalenzen auch geschwächt werden können, ergibt sich aus der Unmöglichkeit, Cuprosulfat darzustellen, während Kohlenoxydcuprosulfat, $\begin{pmatrix} CuCO \\ CuCO \end{pmatrix} SO_4$, erhalten werden kann. Ähnliches beobachtet man beim Eisen. Während nämlich die Salze des zweiwertigen Eisens sehr unbeständig sind und sich leicht in solche des dreiwertigen umwandeln, tritt das Umgekehrte ein, wenn das Eisen mit 3 Mol. α-Dipyridyl oder 3 Mol. o-Phenanthrolin verbunden ist. Der dreiwertige Zustand ist dann nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln festzuhalten und geht mit der größten Leichtigkeit in den zweiwertigen zurück. Daß endlich auch die Nebenvalenzen durch die Art der Absättigung der Hauptvalenzen eine Änderung erfahren können, ergibt sich daraus, daß die verschie-

Digitized by Google

denen Salze desselben Elementes nicht die gleiche Anzahl derselben Addenden anlagern. Während sich z. B. Cadmiumbromid und -jodid mit 6 Mol. Pyridin zu $[Cd\,Py_6]Br_2$ und $[Cd\,Py_6]J_2$ vereinigen, nimmt das Nitrat nur 2 Mol. Pyridin auf, und einen ähnlichen Unterschied findet man zwischen Manganbromid und Mangannitrat. Kupferbromid und Kupfernitrat vereinigen sich ebenfalls mit verschiedenen Mengen Pyridin, das erste mit 6, das zweite mit 4 Mol. Auf diese Verhältnisse hat im besonderen H. Großmann[1]) hingewiesen.

Die nahe Verwandtschaft von Haupt- und Nebenvalenzen läßt ferner voraussehen, daß es Übergangsstufen zwischen den beiden Valenzarten geben wird, bei denen man im Zweifel sein kann, zu welcher Klasse sie zu zählen sind. Solcher Art sind vielleicht die Affinitäten, welche die Vereinigung der Metalle in gewissen Amalgamen und Legierungen, die Vereinigung der Molekülkomponenten im Nickel- und Eisenkohlenoxyd vermitteln usw. Doch sind diese Verhältnisse zu einer eingehenden Betrachtung noch zu wenig abgeklärt.

Um die Frage nach der Anzahl der an den Atomen zur Wirkung kommenden Nebenvalenzen in sachgemäßer Weise zu beantworten, empfiehlt es sich zunächst, durch eine eingehende Betrachtung der Verbindungen höherer Ordnung das experimentelle Material zu sammeln, aus dem sich die „Nebenvalenzzahl" ableiten läßt. Wir gehen deshalb zuerst zur speziellen Betrachtung der wichtigsten Verbindungsgruppen höherer Ordnung über, wobei insbesondere auch die aus den vorhergehenden Entwickelungen abzuleitenden Konstitutionsverhältnisse Berücksichtigung finden sollen.

5. Theorie der Sauerstoffverbindungen höherer Ordnung. (Doppeloxyde, Sauerstoffsalze usw.)

Unter Sauerstoffverbindungen höherer Ordnung sind Verbindungen zu verstehen, die durch Zusammentritt zweier oder mehrerer Oxyde entstehen. Für eine bestimmte Klasse dieser Verbindungen, die Sauerstoffsalze, hatte die dualistische Betrachtungsweise Formelbilder der folgenden Art entwickelt:

$O_3S.OH_2$, $O_3S.OCa$, $O_2Si.OK_2$ usw.

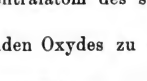
[1]) Berl. Ber. **37**, 564, 1253 (1904).

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Diese dualistische Betrachtungsweise mußte bekanntlich der unitarischen weichen, weil die in diesen Formulierungen enthaltene Anschauung der Weiterexistenz der Oxydkomponenten in den Doppeloxyden unhaltbar ist. Es liegt uns fern, die Dualistik in ihrer ursprünglichen Form wieder auffrischen zu wollen, aber trotzdem werden wir im folgenden dualistisch geschriebene Formeln verwenden, weil sie einige für die Systematik der anorganischen Verbindungen leitende Gesichtspunkte in prägnanter Weise zum Ausdruck bringen und die Beziehungen der Doppeloxyde zu den anderen Verbindungsklassen höherer Ordnung klar erkennen lassen. Übrigens sei hervorgehoben, daß diese dualistischen Formeln für Doppeloxyde, welche den Charakter reiner Molekülverbindungen haben, auch ein richtiges Konstitutionsbild ergeben.

Auf dem Boden der modernen Valenzlehre hat, wie schon hervorgehoben wurde, die dualistische Auffassung der salzartigen Doppeloxyde dadurch eine eigentümliche Wandlung erfahren, daß man die Frage nach der Ursache der Vereinigung der Oxyde und nach der Art, wie sie erfolgt, glaubte beantworten zu können. Wir haben aber gesehen, daß die diesbezüglichen, aus der Valenzlehre abgeleiteten Anschauungen unrichtig sind, und daß die Ursache der Vereinigung der Oxyde zu höheren Verbindungen nicht auf die Oxyde beschränkt ist, sondern viel allgemeineren Charakter hat.

Im speziellen Fall der Bildung von Doppeloxyden ist die Ursache der Vereinigung in der Existenz ungesättigter Nebenvalenzen am Zentralatom des säurebildenden und am Sauerstoff des basenbildenden Oxydes zu erblicken:  .

Auch die Sauerstoffsäuren und -salze sind deshalb primär Molekülverbindungen, und sie unterscheiden sich von den wirklichen Molekülverbindungen nur dadurch, daß sie infolge der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und der leichten Beweglichkeit der Wasserstoff- bzw. der Metallatome in reine Valenzverbindungen übergehen können.

Bis jetzt haben wir unsere Betrachtungen auf Doppeloxyde, die durch Vereinigung zweier verschiedener Oxyde entstehen, beschränkt. Eine Verschiedenheit der Oxydmoleküle ist aber nicht

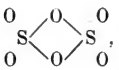
Digitized by Google

notwendig, denn ganz ähnliche Absättigungserscheinungen werden auch zwischen den Nebenvalenzen von Molekülen desselben Oxydes eintreten.

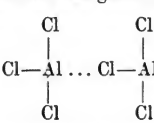
Denken wir uns wieder SO_3, welches freie Nebenvalenzen am Schwefel und am Sauerstoff besitzt, so kann eine Absättigung auch in folgendem Sinne erfolgen:

$$\begin{matrix} O \\ OS\cdots \\ O \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} O \\ \cdots OS \\ O \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} O & O \\ OS\cdots OS \\ O & O \end{matrix}$$

Dieser Vorgang repräsentiert die Bildung polymerer Oxyde aus einfachen. Ob diese polymeren Oxyde der Formel mit Nebenvalenzbindungen, oder aber, da Verschiebungen in den Affinitätsabsättigungen eintreten können, einer reinen Valenzformel, z. B. der folgenden:



entsprechen, ist eine ziemlich müßige Frage, welche auch für die Konstitutionsverhältnisse der von diesen polymeren Oxyden derivierenden Verbindungen von ganz untergeordneter Bedeutung ist. Es sei nur hervorgehoben, daß die Nebenvalenzformel darum nicht einfach ausgeschlossen werden darf, weil ganz ähnliche Polymerieerscheinungen bei Chloriden beobachtet werden, für die eine Umlagerung in eine Valenzformel ausgeschlossen erscheint, z. B.:



Die polymeren Oxydmoleküle können nun unter Umständen so beständig sein, daß sie sich als solche am Aufbau von Verbindungen höherer Ordnung, z. B. als selbständige Säureanhydride, beteiligen können. Das bimolekulare Chromtrioxyd ist ein Beispiel dieser Art:

$$\begin{matrix} O & O \\ OCr\cdots OCr\cdots \\ O & O \end{matrix} + \cdots OK_2 = \left[\begin{matrix} O & O \\ OCr\cdots OCr\cdots O \\ O & O \end{matrix}\right]K_2$$

Kaliumbichromat

Digitized by Google

und ein ähnlicher Fall tritt uns in den Pyrosulfaten entgegen:

$$\begin{matrix} O & O \\ OS\cdots & OS\cdots \\ O & O \end{matrix} + \cdots OK_2 = [S_2O_7]K_2.$$

Kaliumpyrosulfat

Daß sich solche Verbindungen auch sehr leicht aus neutralem Salz und einfachem Säureanhydrid bilden können, findet durch unsere Formulierung ebenfalls eine zweckentsprechende Deutung:

$$\begin{matrix} O & O \\ OS & OS.OK_2 \\ O & O \end{matrix} + = \begin{matrix} O & O \\ OS.OS.OK_2. \\ O & O \end{matrix}$$

Der soeben charakterisierte Polymerisationsvorgang beschränkt sich nicht auf Oxyde erster Ordnung, sondern kann sich bei Doppeloxyden in derselben Weise vollziehen. Dafür spricht die Bildung saurer Salze aus einbasischen Säuren, z. B. bei der Jodsäure:

$$\begin{matrix} & O & O \\ K.OJ & + & OJ \\ & O & O \\ & & H \end{matrix} = \begin{matrix} O & O \\ K.OJ.OJ \\ O & O \\ & H \end{matrix}$$

Einfach saures Kaliumjodat

$$\begin{matrix} O & O & O \\ KOJ & + & OJ & + & OJ \\ O & & O & & O \\ & & H & & H \end{matrix} = \begin{matrix} O & O & O \\ KOJ.OJ.OJ \\ O & O & O \\ & H & H \end{matrix}$$

Zweifach saures Kaliumjodat

Ferner ist vorauszusehen, daß sich derselbe Vereinigungsprozeß unter Umständen auch zwischen einem Doppeloxyd und einem einfachen Oxyd oder zwischen zwei Doppeloxyden wird abspielen können. So verbinden sich z. B. Jodate mit Chromtrioxyd zu $\begin{matrix} KOJO.CrO_3 \\ O \end{matrix}$, und, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, kann man auch Nitrate mit Chromtrioxyd zu Nitratobichromaten vereinigen:

$$\begin{matrix} O & O & O \\ KONO & + & CrO & + & CrO \\ & & O & & O \end{matrix} = K\left[\begin{matrix} O & O & O \\ ONO.Cr & O.Cr & O \\ & O & O \end{matrix}\right].$$

Digitized by Google

Kombinationen derselben Art liegen wahrscheinlich in den zahlreichen komplexen Sauerstoffsäuren vor, welche aus Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure usw. durch Vereinigung mit Molybdäntrioxyd, Wolframtrioxyd usw. entstehen; doch sei hier von einer eingehenden Betrachtung derselben, die zu viel Raum beanspruchen würde, abgesehen.

Nachdem durch vorstehende Entwickelungen der Bildungsvorgang komplexer Sauerstoffverbindungen klargelegt erscheint, wenden wir uns der Frage zu, ob dieser Bildungsvorgang auch in quantitativer Richtung bestimmten Regeln unterworfen ist. Am einfachsten läßt sich dieses Problem behandeln, wenn der Frage folgende Fassung gegeben wird: Ist die Zahl der Oxydmoleküle, die sich an ein Säureanhydrid anlagern, unbeschränkt oder begrenzt? Ein Vergleich der sauerstoffreichsten Säuren und Salze lehrt sofort, daß das letztere der Fall ist, und daß eine auffallende Übereinstimmung in der Grenzzahl der mit den Zentrumatomen vereinigten Sauerstoffatome zu konstatieren ist, wie folgende Übersicht der sauerstoffreichsten Säuren klar hervortreten läßt:

$HClO_4$, $HMnO_4$, $HRuO_4$;
H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2TeO_4, H_2MnO_4, H_2CrO_4, H_2MoO_4;
H_2WO_4, H_2RuO_4, H_2OsO_4, H_2ClO_4;
H_3PO_4, H_3AsO_4, H_3VO_4.

Wir finden somit, daß bei der überwiegenden Anzahl von Sauerstoffsäuren im Maximum vier Sauerstoffatome vorhanden sind, eine Erscheinung, auf die wir später noch zurückkommen werden. Diese Grenzzahl von vier Sauerstoffatomen stimmt mit der Anzahl der Sauerstoffatome in den höchsten Oxyden RuO_4 und OsO_4, die zur Doppeloxydbildung nicht mehr befähigt sind, überein.

In ganz seltenen Fällen beobachtet man aber auch noch sauerstoffreichere Säureradikale. Die Überjodsäure scheint das einzige einigermaßen sicher gestellte Beispiel dieser Art zu sein, und zwar enthält dieselbe ein komplexes Radikal (JO_6), wie die Zusammensetzung folgender Perjodate zeigt: $H_5(JO_6)$, $Ba_5(JO_6)_2$, $Li_5(JO_6)$, $Fe_5(JO_6)_2$, $Ag_5(JO_6)$, $Hg_5(JO_6)$, $Hg_5(JO_6)_2$ und $Cu_5(JO_6)_2 + 5H_2O$.

Wir können infolgedessen zwei Grenztypen von Sauerstoffsäuren unterscheiden: der eine enthält vier, der andere sechs

Digitized by Google

Sauerstoffatome im komplexen Säureradikal. Die beiden Grenzradikale (MO_4) und (MO_6) stimmen, wie sich aus späteren Entwickelungen ergeben wird, in ihrer Zusammensetzung mit den Haupttypen der komplexen Radikale anderer Klassen von Verbindungen höherer Ordnung überein.

Neben den gewöhnlichen Oxyden, in denen wir atomaren Sauerstoff anzunehmen haben, bestehen bekanntlich auch Superoxyde, die wir uns durch Vereinigung eines zweiwertig wirkenden Sauerstoffmoleküls O_2 mit den betreffenden Elementaratomen entstanden denken können. Daß sich solche Superoxyde in gleicher Weise wie einfache Oxyde am Aufbau komplexer Oxyde beteiligen können, ist zu erwarten und bietet im Prinzip nichts neues. So entspricht z. B. das Überchromsäureanhydrid dem Chromtrioxyd:

$$\begin{matrix} O_2 \\ O\,Cr \\ O \end{matrix} \quad \text{entspricht} \quad \begin{matrix} O \\ O\,Cr, \\ O \end{matrix}$$

und kann sich mit Wasserstoffsuperoxyd in ähnlicher Weise vereinigen wie Chromtrioxyd mit Wasser:

$$\begin{matrix} O_2 \\ O\,Cr \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O_2 \\ O\,Cr \\ O \end{matrix} + O_2H_2 = \begin{matrix} O_2 & O_2 \\ O\,Cr\,. & O\,Cr\,. \\ O & O \end{matrix} O_2H_2,$$

unter Bildung von Perchromaten.

6. Sulfo- und Selenosalze.

Die Bildung von Doppelsulfiden aus einfachen Sulfiden und von Doppelseleniden aus einfachen Seleniden entspricht derjenigen von Doppeloxyden, was unter Berücksichtigung der zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen bestehenden Analogie nicht überraschen kann. Doppeltelluride scheint man bis jetzt nicht beobachtet zu haben.

Am besten untersucht sind bis jetzt solche Doppelsulfide und Doppelselenide, die salzartigen Charakter haben und deshalb Sulfosalze und Selenosalze genannt werden. Die beständigsten Sulfosalze finden wir bei den homologen Elementen des Phosphors, dem Arsen und Antimon und bei den ihnen benachbarten Elementen der Kohlenstoffgruppe, dem Germanium und Zinn.

Digitized by Google

Ferner zeichnen sich einige Elemente der achten Gruppe und das Molybdän und Wolfram durch die Fähigkeit zur Bildung von Sulfosalzen aus. Folgende Zusammenstellung diene zur Orientierung über diese Verbindungen:

$[PS_4]K_3$, $[PS_4]Na_3 + 8\,H_2O$, $R_3[AsS_3]$, $R_2[As_2S_4]$, $R_3[AsS_4]$, $R_3[SbS_4]$,

$[GeS_6]Ag_3$, $[SnS_3]R_2$, $[SnS_4]R_4$, $[SnS_6]\begin{matrix}K_2\\Pt_3\end{matrix}$,

$[TlS_2]K$,

$[HgS_2]K_2 + 5\,H_2O$,

$[AuS]Na + 4\,H_2O$, $[PdS_3]Na_2$, $[PtS_6]\begin{matrix}K_2\\Pt_3\end{matrix}$, $[PtS_6]\begin{matrix}Na_4\\Pt_2\end{matrix}$,

$[FeS_4]\begin{matrix}Na_2\\Cu_3\end{matrix}$, $[FeS_4]\begin{matrix}K_2\\Cu_3\end{matrix}$, $[Fe_2S_4]K_2$, $[Cr_2S_4]Na_2$,

$[MoS_4]K_2$, $[MoS_4]Na_2$, $[WS_4]K_2$, $[WS_4]Na_2$, usw.

Selenosalze sind nur wenige bekannt, z. B. $[SnSe_6]\begin{matrix}Pt_3\\K_2\end{matrix}$ [1].

Die obige Übersicht lehrt, daß die Zahl der Schwefelatome in den Grenztypen der Sulfosalze in der Regel mit der Grenzzahl der Sauerstoffatome in den Sauerstoffsalzen der betreffenden Elemente übereinstimmt. In einer Reihe von Fällen finden wir jedoch, daß sechs Schwefelatome zum komplexen Radikal gehören, und dieses somit dem bei den Sauerstoffverbindungen nur in der Überjodsäure sicher nachgewiesenen höchsten Typus (MR_6) entspricht.

Bemerkenswert ist noch, daß sich der Schwefel in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff auch in polymerer Form an der Sulfosalzbildung betätigen kann, wodurch schwefelreichere Verbindungen entstehen, wie z. B. die von K. A. Hofmann und F. Höchtlen dargestellten:

AuS_3NH_4 — Goldammoniumpolysulfid,

$Ir(S_5NH_4)_3$ — Iridiumammoniumtripentasulfid,

$SPd\begin{matrix}S_5NH_4\\S_5NH_4\end{matrix}$ — Palladiumammoniumdipentasulfid,

und

$H_4NO_3S_2 . Bi(S_5NH_4)_2$ — Wismutammoniumpolysulfidthionat.

[1]) Schneider, J. pr. (2), **44**, 507.

Digitized by Google

7. Gemischte Typen. (Mischsalze.)

Berücksichtigt man die vollkommene Analogie in der Bildung von Doppeloxyden und Doppelsulfiden, so ist ohne weiteres verständlich, daß sich auch Oxyde und Sulfide miteinander vereinigen können. Durch solche Kombinationen werden Verbindungen höherer Ordnung gebildet, deren komplexe Säureradikale gleichzeitig Sauerstoff und Schwefel enthalten. So kennt man z. B. vom Arsen die ganze Übergangsreihe:

$$[AsO_4]R_3,\ \left[As\begin{matrix}S\\O_3\end{matrix}\right]R_3,\ \left[As\begin{matrix}S_2\\O_2\end{matrix}\right]R_3,\ \left[As\begin{matrix}S_3\\O\end{matrix}\right]R_3 \text{ und } [AsS_4]R_3.$$

Auch beim Phosphor, Molybdän und Wolfram sind eine ganze Anzahl solcher Mischsalze dargestellt worden.

Diese gemischten Salze sind durch ihre, zwischen denjenigen der Endglieder variierenden Eigenschaften chemisch außerordentlich interessant, bieten aber der theoretischen Betrachtung keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte.

8. Theorie der Doppelhalogenide und analoger Verbindungen höherer Ordnung.

Unter Doppelhalogeniden verstehen wir die zahlreichen Verbindungen, welche durch Vereinigung einfacher Halogenide entstehen. Da die meisten einfachen Halogenide schon den Charakter salzartiger Verbindungen haben, bezeichnet man die aus ihnen gebildeten Verbindungen höherer Ordnung oft als Halogendoppelsalze. Zweckentsprechender erscheint es, sie, um ihre Analogie zu den Sauerstoffsalzen hervorzuheben, Halogenosalze zu nennen. An Zahl und auch an Wichtigkeit stehen die Halogenosalze den Sauerstoffsalzen nicht nach, ja bei einzelnen Metallen, so z. B. bei den Edelmetallen, spielen sie eine größere Rolle als die Sauerstoffverbindungen. Auf die Bildungsverhältnisse dieser Doppelhalogenide wollen wir nun im folgenden näher eintreten.

Wie säurebildende und basenbildende Oxyde in einem gewissen Gegensatz zueinander stehen, der seinen Ausgleich in der Vereinigung zu Salzen findet, so zeigen auch Fluoride, Chloride usw. verschiedener Elemente einen verschiedenen chemischen Charakter und infolgedessen das Bestreben, sich unter Bildung höherer Molekül-

Digitized by Google

einheiten zu vereinigen. Einige Beispiele von Fluorosalzen mögen über die Natur der dadurch entstehenden Verbindungen orientieren:

$$\begin{matrix} Fl \\ Fl-B \\ Fl \end{matrix} + F-H = \begin{matrix} Fl \\ Fl-B-F-H \\ Fl \end{matrix} \longrightarrow [BFl_4]H$$

Borfluorwasserstoffsäure,

$$\begin{matrix} Fl \\ Fl-Fe \end{matrix} + 2\,K-Fl = \begin{matrix} Fl \\ Fl-Fe-F-K \\ Fl \\ K \end{matrix} \longrightarrow [FeFl_4]K_2$$

Kaliumeisenfluorür,

$$\begin{matrix} Fl \\ Fl-Al \\ Fl \end{matrix} + 3\,Na-Fl = \begin{matrix} Fl \\ Fl-Al-F-Na \\ Fl \\ F-Na \end{matrix} \longrightarrow [AlFl_6]Na_3$$

Kryolith,

$$\begin{matrix} Fl \\ Fl-Si-Fl \\ Fl \end{matrix} + 2\,H-Fl = \begin{matrix} Fl \\ Fl \\ Fl-Si-F-H \\ Fl \\ F-H \end{matrix} \longrightarrow [SiFl_6]H_2$$

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Daß die Bildung der Doppelhalogenide im Sinne obiger strukturellen Auffassungen vor sich geht, ist früher an der Platinchlorwasserstoffsäure erschöpfend dargetan worden.

Die große Zahl und Mannigfaltigkeit der Halogenosalze ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, in der jede der allgemeinen Formeln eine ganze Anzahl bekannter Beispiele umfaßt.

Fluorosalze: $(AlFl_6)R_3$; $(FeFl_6)R_3$; $(CrFl_6)R_3$; $(TlFl_6)R_3$; $(SnFl_6)R_2$; $(SiFl_6)R_2$; $(TiFl_6)R_2$; $(ZrFl_6)R_2$; $(CoFl_4)R_2$; $(NiFl_4)R_2$; $(BFl_4)R$; $(CuFl_4)R_2$ usw

Chlorosalze: $(PdCl_4)R_2$; $(CdCl_4)R_2$; $(CuCl_4)R_2$; $(ZnCl_4)R_2$; $(PtCl_4)R_2$; $(HgCl_4)R_2$; $(SnCl_4)R_2$; $(SbCl_4)R$; $(CuCl_3)R$; $(CdCl_3)R$; $(HgCl_3)R$; $(CuCl_3)R_3$; $(CuCl_6)R_4$; $(CdCl_6)R_4$; $(SnCl_6)R_4$; $(AuCl_4)R$; $(BiCl_4)R$; $(PtCl_6)R_2$; $(SrCl_6)R_2$; $(SnCl_6)R_2$; $(RhCl_6)R_3$; $(CrCl_6)R_3$; $(IrCl_6)R_3$ usw.

Bromosalze: $(ZnBr_4)R_2$; $(PtBr_4)R_2$; $(PdBr_4)R_2$; $(CuBr_4)R_2$; $(SnBr_4)R_2$; $(HgBr_4)R_2$; $(CdBr_3R)$; $(PtBr_6)R_2$; $(HgBr_4)R_2$; $(AlBr_4)R$; $(AuBr_4)R$ usw.

Jodosalze: $(ZnJ_4)R_2$; $(AlJ_4)R$; $(AuJ_4)R$; $(PtJ_6)R_2$; $(PdJ_4)R_2$ usw.

Digitized by Google

Eine vollständige Zusammenstellung der bekannten Chlorosalze habe ich früher[1]) mitgeteilt; für die Bromo- und Jodosalze liegt eine gleiche Zusammenstellung von P. Pfeiffer[2]) vor.

Die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen beschränkt sich jedoch nicht auf ihre allgemeine Bildungsgleichung, sondern kann bis in die Einzelheiten verfolgt werden, wie das folgende zeigen soll.

Bekanntlich leiten sich von gewissen als Säureanhydriden wirkenden Oxyden verschiedene Hydrate (Säuren) ab. So kann Phosphorsäureanhydrid je nach den Bedingungen ein, zwei oder auch drei Moleküle Wasser oder basischer Oxyde, unter Bildung scharf voneinander geschiedener Säuren, bzw. Salze, aufnehmen. Das gleiche Verhalten zeigen die Halogenverbindungen, die Fluoride weniger als die anderen Halogenverbindungen. Chlorkadmium vermag z. B. ein, zwei oder vier, Zinkchlorid ein, zwei oder drei, Platinchlorid ein oder zwei Moleküle Alkalichlorid anzulagern, und die anderen als Anhydride von Halogenosäuren wirkenden Halogenide verhalten sich analog. Von demselben Halogenosäureanhydrid leiten sich somit verschiedene Halogenosäuren bzw. Halogenosalze ab, in vollkommener Übereinstimmung mit dem Verhalten der Sauerstoffverbindungen. Hervorgehoben sei noch, daß die Halogenide der positivsten Metalle, diejenigen des Cäsiums und Rubidiums, die höchsten Salzformen geben, was ebenfalls dem Verhalten der entsprechenden Oxyde bei der Bildung von Sauerstoffsalzen vollkommen entspricht. Untersuchen wir die stöchiometrischen Verhältnisse, in denen sich die Halogenide zu Halogenosalzen vereinigen, so fällt sofort auf, daß mit wenigen Ausnahmen, die uns später noch beschäftigen werden, die oberste Grenze der Vereinigung erreicht ist, wenn sechs Halogenatome an der Bildung des komplexen Säureradikals beteiligt sind. Dies geht aus der Zusammensetzung der Halogenosalze der zweiwertigen Elemente: Cadmium und Blei, der dreiwertigen: Thallium, Chrom, Eisen, Iridium, Osmium, Rhodium und fast aller vierwertigen klar hervor.

Auch hier erscheint somit die Zahl sechs als eine stöchiometrische Grenzzahl, welche die Zusammensetzung der Verbindungen höherer Ordnung regelt.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 158 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **31**, 191 (1902).

Digitized by Google

Die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen geht noch weiter. Bei den Sauerstoffsalzen haben wir Verbindungen vom Typus der Bichromate und der Pyrosulfate auf die Existenz polymerer, als Säureanhydride wirkender Oxyde zurückgeführt. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich nun auch bei den Halogenosalzen wieder, indem polymere Halogenide die Rolle von Anhydriden von Halogenosäuren spielen können.

Trotzdem nämlich ein gewisser chemischer Gegensatz die Vereinigung einfacher Halogenide zu Halogenosalzen begünstigt, so ist dieser Gegensatz doch keine absolute Notwendigkeit. Es können sich vielmehr auch Moleküle desselben Halogenids zu komplexeren Verbindungen vereinigen und zwar unter Umständen zu sehr beständigen, wie man aus der Dampfdichte von Aluminiumchlorid, Eisenchlorid usw. schließen kann. Die Bildung solcher di- und trimolekularer Halogenide wird sich nach denselben Regeln vollziehen, wie die Vereinigung chemisch verschiedener Halogenide. Dem Zusammentritt von Goldchlorid und Kaliumchlorid zu Kaliumchloroaurat:

$$\begin{matrix} Cl \\ ClAu.ClK \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ ClAu.ClK \\ Cl \end{matrix}$$

wird die Entstehung von bimolekularem Goldchlorid aus zwei Molekülen des monomolekularen an die Seite zu stellen sein:

$$\begin{matrix} Cl \\ ClAu \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ ClAu \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu & \dots ClAu. \\ Cl & Cl \end{matrix}$$

Diese polymolekularen Halogenide werden nun in gewissen Fällen ebenfalls als Anhydride von Halogenosäuren wirken können, wodurch die Existenz von Verbindungen der folgenden Art: $K(Au_2Cl_7)$, $Rb(Sb_2Cl_7)$, $Cs_3Bi_2Cl_9$, $Cs_3As_2Cl_9$, $Rb_5Sb_3Cl_{14}$ usw. eine einheitliche und zweckentsprechende Deutung findet. Die Bildung des Kaliumbichloroaurats wird man folgendermaßen formulieren können:

$$\begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu.ClAu \\ Cl & Cl \end{matrix} + ClK = \begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu.ClAu.ClK. \\ Cl & Cl \end{matrix}$$

Digitized by Google

Einige Elemente zeichnen sich ganz besonders durch die Fähigkeit aus, Halogenosalze zu bilden, die sich von polymeren Halogenosäurenanhydriden ableiten, so z. B. Quecksilber, dessen Chlorid vorzugsweise Chlorosalze von folgenden Typenformeln gibt: Hg_2Cl_5R, $Hg_3Cl_8R_2$, $Hg_5Cl_{11}R$ usw.

Sehr interessant liegen in dieser Beziehung die Verhältnisse beim Molybdänchlorür, welches nachgewiesenermaßen trimolekular ist: (Mo_3Cl_6), und dem Blomstrand den Namen Chloromolybdänchlorid gegeben hat. Von den sechs Chloratomen unterscheiden sich zwei durch ihre Reaktionsfähigkeit von den vier anderen, indem sie beim Behandeln der Verbindung mit verdünntem Alkali durch Hydroxyl ersetzt werden. Es ist wahrscheinlich, daß die vier wenig reaktionsfähigen Chloratome am Aufbau des komplexen Radikals beteiligt sind, während die beiden reaktionsfähigen daran nicht teilnehmen. Das Chloromolybdänchlorid kann als Anhydrid einer Chlorosäure wirken, indem es zwei Moleküle Alkalichlorid aufnimmt und dabei in Salze von der Formel $(Mo_3Cl_8)R_2$ übergeht.

Die soeben charakterisierte Eigentümlichkeit der Halogenverbindungen bestimmter Elemente, sich in bevorzugtem Maße in polymerer Form am Aufbau von Halogenosalzen zu beteiligen, entspricht auch wieder dem ganz analogen Verhalten gewisser Oxyde, wie z. B. demjenigen des Chromtrioxyds, des Molybdäntrioxyds und des Wolframtrioxyds.

Eine weitere Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen zeigt sich in ihrem Verhalten gegen Wasser. Während bekanntlich Neutralsalze in wässeriger Lösung elektrolytische Dissoziation erfahren, werden andere Sauerstoffsalze hydrolytisch gespalten, d. h. es wird, formal gesprochen, das basische Oxyd im Doppeloxyd durch Wasser ersetzt. Auch bei den Halogenosalzen tritt dasselbe ein. Die einen, wie z. B. Alkalichloroplatinat, dissoziieren in wässeriger Lösung in die Ionen:

$$[PtCl_6]R_2 \longrightarrow [PtCl_4]^{--} \text{ und } 2\,R^+,$$

während andere durch Wasser zerlegt werden, unter Ersatz des basischen Chlorids durch Wasser, z. B.:

$$[CuCl_3]K + H_2O = Cu\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)\end{matrix} + KCl.$$

Digitized by Google

Durch obige Entwickelungen wird, so viel mir scheint, die durchgehende Analogie zwischen Sauerstoff- und Halogenosalzen dargetan. Daß in bezug auf spezielle Konstitutionsverhältnisse sowohl bei den Halogenosalzen als auch bei den Sauerstoffsalzen noch zahlreiche Einzelfragen zu erledigen sind, ist nicht zu bezweifeln; dadurch wird aber am Gesamtbilde der besprochenen Verbindungen höherer Ordnung nichts mehr geändert werden, sondern es werden nur einzelne Teile desselben eine vollendetere Gestalt annehmen.

9. Nomenklatur der salzartigen Anlagerungsverbindungen.

Während die Nomenklatur der Sauerstoffsalze, entsprechend der eingehenden Bearbeitung dieser Verbindungen, sehr weitgehend ausgebildet ist, ist für die Nomenklatur der Halogenosalze und der ihnen analogen, noch zu besprechenden Verbindungen das Gegenteil der Fall. Ich glaube nun, daß sich auf folgender Grundlage eine sehr einfache und zweckentsprechende Nomenklatur dieser Verbindungen durchführen läßt.

1. Die salzartigen Verbindungen höherer Ordnung werden in ihrem Namen durch die schon bei den Sauerstoffsalzen gebräuchliche Endung „at“ gekennzeichnet.

2. Die Valenz des Zentralatoms des Säureradikals wird im Namen der Verbindung in derselben Weise ausgedrückt, wie bei den Verbindungen erster Ordnung.

3. Die mit dem Zentralatom des Säurerestes vereinigten Komponenten werden vor den Namen des Zentralelementes gesetzt.

Auf dieser Grundlage ergeben sich folgende Namen:

1. $(AgCl_4)Cs$ Cäsium-Trichloroargentaat,
2. $(ZnCl_5)(NH_4)_3$ Ammonium-Pentachlorozinkoat,
3. $(FeCy_6)Na_3$ Natrium-Hexacyanoferriat,
4. $(MnFl_5)K_2$ Kalium-Hexafluoromanganeat,
5. $SbCl_6Cs$ [1]) Cäsium-Hexachlorostibanat,
6. $\left[U\begin{matrix}O_2\\Br_4\end{matrix}\right]K_2$ Kalium-Dioxotetrabromouranonat.

[1]) Americ. Journ. Science (4), **11**, 451; Chem. Zentralbl. 1901, **2**, 166.

Digitized by Google

10. Doppelcyanide, Doppelrhodanide usw.

Cyanwasserstoff verhält sich bekanntlich vielfach wie eine Halogenwasserstoffsäure und die Cyanide sind deshalb den Chloriden, Bromiden usw. vergleichbar. Wir finden dementsprechend auch, daß sich Cyanwasserstoff und Cyanide in ähnlicher Weise am Aufbau komplexerer Verbindungen beteiligen wie Halogenwasserstoffe und Halogenide. Die durch Vereinigung von Cyaniden entstehenden Cyanosalze zeichnen sich vielfach durch große Beständigkeit aus und in ihren Bildungsverhältnissen und ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung zeigen sie eine weitgehende Übereinstimmung mit den Halogenosalzen. Es unterliegt darum keinem Zweifel, daß der Aufbau der Cyanosalze in derselben Weise erfolgt, wie derjenige der Halogenosalze. Zur Orientierung über die hier in Betracht kommenden Verbindungen diene folgende Zusammenstellung, die übrigens keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht:

$[Zn\,Cy_3]R$, $[Zn\,Cy_4]R_2$, $[Cd\,Cy_4]R_2$, $[Tl\,Cy_4]R$, $[Cr\,Cy_6]R_4$, $[Cr\,Cy_6]R_3$, $[Mn\,Cy_6]R_4$, $[Mn\,Cy_6]R_3$, $[Fe\,Cy_6]R_4$, $[Fe\,Cy_6]R_3$, $[Co\,Cy_6]R_4$, $[Co\,Cy_6]R_3$, $[Ni\,Cy_4]R_2$, $[R_4\,Cy_6]R_4$, $[Rh\,Cy_6]R_3$, $[Pd\,Cy_4]R_2$, $[Ir\,Cy_6]R_3$, $[Pt\,Cy_4]R_2$, $[Os\,Cy_6]R_4$, $[Cu\,Cy_3]R_2$, $[Cu\,Cy_2]R_2$, $[Cu_2\,Cy_3]R$, $[Ag\,Cy_2]R$, $[Au\,Cy_2]R$, $[Au\,Cy_4]R$, $[Mo\,Cy_8]K_4$ usw.

Diese Zusammenstellung zeigt uns wieder, daß mit Ausnahme der einzigen Verbindung, $(Mo\,Cy_8)K_4$, die höchste Zahl der zum komplexen Säureradikal gehörigen Cyanradikale gleich sechs ist, so daß also auch bei den Cyanosalzen die gleiche Zahl wie bei den Sauerstoff- und den Halogensalzen die Grenze bezeichnet, bis zu welcher die Komplexbildung bei der überwiegenden Zahl von Elementen erfolgen kann.

Die Doppelrhodanide oder Rhodanatosalze schließen sich den Halogeno- und Cyanosalzen vollkommen an und bieten deshalb der theoretischen Betrachtung keine neuen allgemeinen Gesichtspunkte. Eine wertvolle Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Gruppe verdanken wir H. Grossmann[1]).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 411 (1903).

Digitized by Google

11. Doppelnitrate, Doppelsulfate usw.

Aus der Existenz von Cyanosalzen und Rhodanatosalzen, die den Halogenosalzen vollkommen entsprechen, folgt, daß sich zusammengesetzte Gruppen, wie Cyan und Rhodan, in gleicher Weise wie Elementaratome (O, N, Cl, Br usw.) an der Bildung komplexer Radikale beteiligen können. Es läßt sich deshalb voraussehen, daß sich auch Verbindungen höherer Ordnung unter Bildung noch komplexerer Verbindungstypen werden vereinigen können. In solchen Fällen werden zusammengesetzte Radikale, wie z. B. (NO_3), (NO_2), (SO_4), (SO_3), CO_3, C_2O_4 usw. die Rolle übernehmen, die den Elementaratomen bei der Bildung von Doppeloxyden, Doppelhalogeniden usw. zukommt. Dies trifft in der Tat zu, und im besonderen sind es sauerstoffhaltige Radikale, die sich am Aufbau solcher noch komplexerer Verbindungen beteiligen können.

So konstatiert man z. B., daß sich Nitrate zu Doppelnitraten vereinigen. Solche Doppelnitrate sind schon in reichlicher Zahl bekannt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$[Ba(NO_3)_4]K_2$, $[Tl(NO_3)_2]Ag$, $[Tl(NO_3)_5]Tl_2$, $[Tl(NO_3)_5]K_2$,
$[Bi(NO_3)_6]R_3^{II} + 24\,H_2O$, $[La(NO_3)_5](NH_4)_2 + 4\,H_2O$,
$[La(NO_3)_6]_2R_3^{II} + 24\,H_2O$, $[Ce(NO_3)_5]K_2 + 2\,K_2O$,
$[Ce(NO_3)_5](NH_4)_2 + 4\,H_2O$, $[Ce(NO_3)_6]_2R_3^{II} + 24\,H_2O$,
$[Ce(NO_3)_6](NH_4)_2$, $[Ce(NO_3)_6]K_2$, $[Pr(NO_3)_5]Na_2 + 1\,H_2O$,
$[Pr(NO_3)_5](NH_4)_2 + 4\,H_2O$, $[Au(NO_3)_6]R_3$, $[Au(NO_3)_4]R$.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen läßt erkennen, daß die Doppelnitrate (Nitratosalze) denselben Typenformeln entsprechen, wie die Halogenosalze.

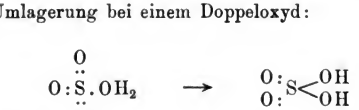
Den Bau der Nitratosalze wird man sich infolgedessen in der Weise zu denken haben, daß durch Absättigung einer Nebenvalenz am Sauerstoff der NO_3-Gruppe und einer Nebenvalenz am Metallatom die Vereinigung zur höheren molekularen Einheit erfolgt. Für die Bildung des Kaliumbaryumnitrats wird man z. B. folgendes Schema erhalten:

$$\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix}\!\!>\!Ba\!<\!\begin{matrix} O \\ ON \\ O \end{matrix}\!\!>\!K + \begin{matrix} O \\ ON \\ O \end{matrix}\!\!>\!K = \left[\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix}\!\!>\!Ba\cdot O_3N\right]K$$

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, treten Nitratosalze nur bei einer kleinen Zahl von Elementen auf. Diese Tatsache hat verschiedene Ursachen. In erster Linie ist sie darauf zurückzuführen, daß die Bildung solcher Verbindungen dritter und noch höherer Ordnung naturgemäß nur seltener erfolgen kann, weil schon bei der Entstehung von Verbindungen zweiter Ordnung einige der an den Atomen verfügbaren, zu stabilen Bindungen geeigneten Nebenvalenzen abgesättigt werden, und zwar in erster Linie die für die Komplexbildung geeignetsten, d. h. die stärksten. Der Zusammenhalt der Komponenten in den Verbindungen dritter und höherer Ordnung wird infolgedessen in der Regel ein lockerer sein, als in den Verbindungen zweiter Ordnung. Bei den Doppelnitraten kommt noch das weitere Moment hinzu, daß fast alle einfachen Nitrate in wässeriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissoziiert sind, so daß beim Auflösen von Nitratosalzen in Wasser ein Zerfall der höheren Komplexe eintreten muß.

Günstiger als bei den Nitraten liegen in dieser Beziehung die Verhältnisse bei den Sulfaten, weil verschiedene Metallsulfate, z. B. wasserfreies Chromsulfat, nur wenig Neigung zur elektrolytischen Dissoziation zeigen, und noch geeigneter zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung erweisen sich die Carbonate und Oxalate, so daß Doppelcarbonate und Doppeloxalate in großer Zahl bekannt sind. Doch ist für die richtige Auffassung von Sulfato-, Carbonato- und Oxalatosalzen nicht zu übersehen, daß infolge der Zweiwertigkeit der in Betracht kommenden Säureradikale: SO_4, CO_3, C_2O_4 usw. ähnliche Erscheinungen Platz greifen werden, wie bei den Sauerstoffsalzen, d. h. daß die nach den Gesetzen der Molekülverbindungen gebildeten Verbindungen ihre Konstitution ändern und dadurch in reine Valenzverbindungen übergehen können. Diese Analogie soll durch analoge Schreibweise zweier sich entsprechender Beispiele verdeutlicht werden:

a) Umlagerung bei einem Doppeloxyd:



Molekülverbindung, Valenzverbindung;

Digitized by Google

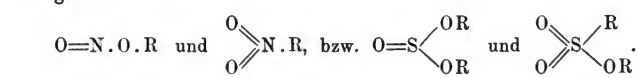
b) Umlagerung bei einem Doppeloxalat:

$$\begin{matrix} O_4C_2Zr\,.\,C_2O_4K_2\ ^{1}) \\ O_4C_2 \qquad .\,C_2O_4K_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} KO_2C\,.\,CO_2 \\ KO_2C\,.\,CO_2 \end{matrix} > Zr < \begin{matrix} CO_2\,.\,CO_2K \\ CO_2\,.\,CO_2K \end{matrix}$$

Molekülverbindung, Valenzverbindung.

Ausgeschlossen ist ein solcher Übergang nur dann, wenn die Zahl der als basische Komponenten sich addierenden Moleküle so groß ist, daß sich eine Umformung in die Valenzformel nicht mehr durchführen läßt. Dies ist z. B. bei folgenden, von A. Rosenheim dargestellten Doppelcarbonaten des Thoriums der Fall: $[Th(CO_3)_5]Na_6 + 12\,H_2O$, $[Th(CO_3)_5]K_6 + 10\,H_2O$, $[Th(CO_3)_5](NH_4)_6$ und $[Th(CO_3)_5]Tl_6$.

In auffallendem Gegensatz zu den besprochenen Nitrato- und Sulfatosalzen stehen in bezug auf Zahl und Beständigkeit die Nitrito- und Sulfitosalze. Nitrite und Sulfite zeichnen sich in der Tat durch die Eigenschaft aus, sehr beständige Verbindungen höherer Ordnung zu bilden. Diese Ausnahmestellung muß einen speziellen Grund haben, der übrigens leicht zu erkennen ist. Die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren sind bekanntlich tautomer, d. h. können isomere Derivate von folgenden Formeln geben:



I. II. III. IV.

Da nun in den Formeln I und III die zentralen Stickstoff- und Schwefelatome chemisch ungesättigt sind, so können sie viel größere Affinitätsbeträge als Nebenvalenzen betätigen und eignen sich deshalb besonders gut zum Aufbau komplexerer Verbindungsformen.

Zur Bildung von Sulfitosalzen sind hauptsächlich die dem Eisen verwandten Elemente (Co, Fe usw.) und die Edelmetalle (Cu, Ag, Os, Pt usw.) befähigt, und auch die Nitritosalze, wie $[Ni(NO_2)_6]R_4$, $[Co(NO_2)_6]R_3$, $[Pt(NO_2)_4]R_2$, $[Cu(NO_2)_6]R_4$, $[Hg(NO_2)_5]K_3$, $[Hg(NO_2)_4]Na_2$, $[Hg(NO_2)_3]K$ usw. finden sich vorzugsweise bei diesen Elementen.

---

[1]) A. Mandl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, 252 (1904).

Digitized by Google

12. Gemischte Typen bei Halogenosalzen usw.

Am Schluß der Betrachtungen über Sauerstoff- und Sulfosalze haben wir darauf hingewiesen, daß sich Sulfide mit Oxyden zu Verbindungen vereinigen können, deren komplexe Radikale gleichzeitig Sauerstoff und Schwefel enthalten. Ähnliche Variationen ergeben sich nun auch für die im vorhergehenden besprochenen Halogenosalze und ihre Analoga, d. h. es können sich Moleküle aus den verschiedensten Untergruppen zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen. Durch Kombination verschiedener Halogenide entstehen z. B. Halogenosalze, deren Säureradikale verschiedene Halogenatome enthalten:

$\left[Tl\begin{matrix}Br_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Tl_3$ [1]), $\left[Tl\begin{matrix}Cl_4\\Br_2\end{matrix}\right]Tl_3$, $\left[Tl\begin{matrix}Br_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Tl_3$, $\left[Tl\begin{matrix}Br_2\\Cl_3\end{matrix}\right]Tl_2$ [2]),

$\left[Cd\begin{matrix}Br_2\\Cl_2\end{matrix}\right](H.Papaverin)_2$ [3]), $\left[Hg\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\end{matrix}\right]K_2$ [4]), $\left[Hg\begin{matrix}Cl_2\\Br\end{matrix}\right]\left[(C_6H_4CH_3)_2J\right]$ [5]),

$\left[Pt\begin{matrix}Br_4\\Cl_2\end{matrix}\right](HC_6H_{13}N)_2$ [6]), $\left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\Br_2\end{matrix}\right]R_2$ [7]), $\left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\Br_2\end{matrix}\right]K_2$ [8]),

$\left[Hg\begin{matrix}Br_2\\Cl\end{matrix}\right]Cs$ [9]), $\left[Hg\begin{matrix}Br_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Cs_2$ [9]), $\left[Hg\begin{matrix}Br_2\\Cl_3\end{matrix}\right]Cs_3$ [9]), $\left[Hg_2\begin{matrix}Br_4\\Cl\end{matrix}\right]Cs$ [9]),

$\left[Hg_5\begin{matrix}Br_{10}\\Cl\end{matrix}\right]Cs$ [9]), $\left[Sn\begin{matrix}Br_2\\Cl_2\end{matrix}\right](NH_4)_2 + 1\,H_2O$ [10]),

$\left[Pb\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\end{matrix}\right](NH_4)_2 + 4\,H_2O$ [11]), $\left[Pb_2\begin{matrix}Cl_4\\Br\end{matrix}\right]NH_4$ [11]), $\left[Pb\begin{matrix}Br_4\\Cl\end{matrix}\right]NH_4$ [11]),

$\left[Au\begin{matrix}Cl_3\\Br\end{matrix}\right]$H. Hyoscin [12]), $\left[Au\begin{matrix}Cl_3\\Br\end{matrix}\right]$H. Hyoscynamin [12]),

---

[1]) Cushmann, Americ. Chem. Journ. **24**, 222.
[2]) Thomas, Compt. rend. **132**, 80.
[3]) Jahoda, M. **7**, 506.
[4]) Harth, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 343.
[5]) Crac, Berl. Ber. **28**, 98.
[6]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 151 (1898).
[7]) Hermann, Berl. Ber. **22**, 3076.
[8]) Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 237.
[9]) Wells, ibid. **2**, 416.
[10]) Raymann u. Preis, Jahrg. 1884, S. 436.
[11]) Fonzes-Diacon, Bull. Soc. chim. (3), **17**, 346.
[12]) Jowett, Journ. Chem. Soc. London **71**, 679 (1897).

Digitized by Google

$\left[Au\begin{matrix}Cl_3\\Br\end{matrix}\right]$H. Atropin [1]), $\left[Au\begin{matrix}Br_3\\Cl\end{matrix}\right]$H. Aminocyklohexan [2]),
$\left[Sb\begin{matrix}Cl_3\\Br\end{matrix}\right]K + 1\,H_2O$ [3]), $\left[Sb\begin{matrix}Cl_3\\Br_3\end{matrix}\right]K_3$ [3]), $\left[Zn\begin{matrix}J_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$(H. Papaverin)$_2$ [4]),
$\left[Cd\begin{matrix}J_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$(H. Papaverin)$_2$ [4]), $\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Cs_2$ [5]), $\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Ag_2$ [6]),
$\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Cl\end{matrix}\right]\left[S\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right]$ [7]), $\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Cl_2\end{matrix}\right]\left[S\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right]_2$ [8]), $\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Br\end{matrix}\right]Cs$ [9]),
$\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Br_2\end{matrix}\right]Cs_2$ [10]), $\left[Hg\begin{matrix}J_2\\Br_3\end{matrix}\right]Cs_3$ [11]), $\left[Pb\begin{matrix}J_2\\Cl\end{matrix}\right]NH_4 + 2\,H_2O$ [12]),
$\left[Pb\begin{matrix}J_2\\Cl_3\end{matrix}\right](NH_4)_3$ [13]), $\left[Pb\begin{matrix}J_2\\Cl_4\end{matrix}\right](NH_4)_4 + 2\,H_2O$ [14]),
$\left[Pb\begin{matrix}J_2\\Br\end{matrix}\right]NH_4 + 2\,H_2O$ [12]), $\left[Pb_2\begin{matrix}J_4\\Br\end{matrix}\right]NH_4$ [12]),
$\left[Bi_2\begin{matrix}Cl_6\\J_3\end{matrix}\right][P(C_2H_5)_4]_3$ [15]), $\left[Bi_2\begin{matrix}Cl_6\\J_3\end{matrix}\right][Sb(C_2H_5)_4]_3$ [16]),
$\left[Bi\begin{matrix}Br_3\\J_2\end{matrix}\right](NH_4)_2 + 2^1/_2\,H_2O$ [17]), $\left[Bi_2\begin{matrix}Br_6\\J_3\end{matrix}\right][Sb(C_2H_5)_4]_3$ [18]).

Ebenso können sich Halogenide mit Cyaniden oder Rhodaniden oder auch Cyanide mit Rhodaniden vereinigen, z. B.:

$\left[Hg\begin{matrix}Cy_2\\Cl\end{matrix}\right]Na$, $\left[Hg\begin{matrix}Cy_2\\Br\end{matrix}\right]K + 1\,H_2O$, $\left[Hg\begin{matrix}Cy_2\\J\end{matrix}\right]K$, $\left[Pt\begin{matrix}Cy_4\\Br_2\end{matrix}\right](NH_4)_2$,

[1]) Jowett, Journ. Chem. Soc. London **71**, 679 (1897).
[2]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 151 (1898).
[3]) Atkinson, Chem. News **47**, 175.
[4]) Jahoda, M. **7**, 515.
[5]) Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 418; Penfield, ibid. 423.
[6]) Carey Lea, Sill. Journ. (3), **7**, 34; Orme, Ch. N. **30**, 205.
[7]) Patein, Bl. (3), **2**, 164; Smiles, Proceeding Chem. Soc. **15**, 240.
[8]) Patein, Bl. (3), **2**, 164.
[9]) Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 418; Penfield, ibid. 425.
[10]) Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 417; Penfield, ibid. 423.
[11]) Wells, ibid. 417; Penfield, ibid. 420.
[12]) Fonzes-Diacon, Bull. Soc. chim. (3), **17**, 346.
[13]) Völkel, Behrens, P. A. **62**, 152.
[14]) Poggiale, Compt. rend. **20**, 1180.
[15]) Jörgensen, J. pr. (2), **3**, 345.
[16]) Beilstein, Aufl. III, **1**, 1515 (Jörgensen).
[17]) Linau, P. A. 111, 240; Wurtz, Dict. **1**, 608.
[18]) Jörgensen, J. pr. (2), **3**, 343.

Digitized by Google

$$\left[Pt^{Cy_4}_{Cl_2}\right](NH_4)_2,\ \left[Au^{Cy_2}_{J_2}\right]K + 1\,H_2O,\ \left[Au^{Cy_2}_{Br_2}\right]K + 3\,H_2O,$$

ferner:

$$\left[Hg^{(SCN)_2}_{J_2}\right]K_2,\ \left[Hg^{(SCN)_2}_{Cl}\right]K,\ \left[Hg^{(SCN)_2}_{Cl}\right]NH_4,$$
$$\left[Hg^{(SCN)}_{Br_2}\right]NH_4,\ \left[Cd^{(SCN)_2}_{Cl_2}\right]K_2(NH_4)_2\ ^{1}),$$

und

$$\left[Hg^{Cy_2}_{SCN}\right]Rb,\qquad \left[Hg^{Cy_2}_{SCN}\right]H\,.\,Py\ ^{2}).$$

Aber auch Oxalate, Nitrate, Halogenide usw. können sich in den verschiedensten Verhältnissen am Aufbau komplexer Verbindungen beteiligen, worauf in neuerer Zeit im besonderen Kohlschütter [3]) hingewiesen hat. Verbindungen dieser Art sind z. B. die folgenden:

$$\left[Pt^{(NO_2)_2}_{J_2}\right]K_2 + 2\,H_2O,\ \left[Pt^{(NO_2)_2}_{J_2}\right]Rb_2 + 2\,H_2O\ \text{usw.},$$
$$\left[Pt^{Br_2}_{(NO_2)_4}\right]K_2,\ \left[Pt^{Cl_2}_{(NO_2)_4}\right]K_2,\ \left[Ir^{(NO_2)_2}_{Cl_4}\right]K_3,$$
$$\left[Pt^{C_2O_4}_{(NO_2)_2}\right]K_2,\ \left[Pt^{C_2O_4}_{(NO_2)_2}\right]Ba + 5\,H_2O\ \text{usw.}$$

Daß sich Sulfite in ähnlicher Weise an der Bildung von Mischsalzen betätigen, zeigen folgende Verbindungen des Platins:

$$\left[Pt^{(SO_3)_2}_{Cl_2}\right](NH_4)_2,\ \left[Pt^{SO_3}_{Cl_3}\right]K_3,\ \left[Pt^{SO_3}_{Cl_3}\right]^{H}_{(NH_4)_2},\ \left[Pt^{(SO_3)_2}_{Cl}\right]K_3.$$

Berücksichtigt man aber nun noch, daß sich die Halogenide, Cyanide, Rhodanide, Nitrite, Oxalate usw. auch noch mit den früher besprochenen Oxyden und Sulfiden verbinden können, so ergibt sich eine fast unübersehbare Mannigfaltigkeit von Verbindungen höherer Ordnung, deren genauere Erforschung und systematische Bearbeitung zwar begonnen hat, deren vollständige Klarlegung aber noch lange Zeit erfordern wird.

Nur kurz sei noch auf die Bildung solcher Verbindungen eingetreten.

---

[1]) H. Grossmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37** (1903).
[2]) Derselbe, Ber. **37**, 1258 (1905).
[3]) Berl. Ber. **35**, 484 (1902).

Digitized by Google

Genau wie sich an Chromtrioxyd basische Oxyde anlagern:

$$\begin{matrix} O \\ OCr \\ O \end{matrix} \ldots + OK_2 \ = \ \begin{matrix} O \\ OCr.OK_2, \\ O \end{matrix}$$

so bilden sich aus Chromtrioxyd und Halogeniden Additionsprodukte, z. B.:

$$\begin{matrix} O \\ OCr \\ O \end{matrix} + FlNH_4 \ = \ \begin{matrix} O \\ OCr.FlNH_4 \\ O \end{matrix} \ \rightarrow \ \left[Cr\begin{matrix} O_3 \\ Fl \end{matrix}\right]NH_4$$

Fluorchromsaures Ammon

$$\text{und} \quad \begin{matrix} O \\ OCr \\ O \end{matrix} + ClNH_4 \ = \ \begin{matrix} O \\ OCr.ClNH_4 \\ O \end{matrix} \ \rightarrow \ \left[Cr\begin{matrix} O_3 \\ Cl \end{matrix}\right]NH_4$$

Chlorochromsaures Ammon.

In gleicher Weise sind Bildung und Konstitution von Verbindungen der folgenden Art zu deuten:

$$\left[Mo\begin{matrix} O_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right]H_2, \ \left[Mo\begin{matrix} O_3 \\ Br_3 \end{matrix}\right]H_3, \ \left[Mo\begin{matrix} O_3 \\ J \end{matrix}\right]H, \ \left[V\begin{matrix} O \\ Fl_5 \end{matrix}\right]R_2, \ \left[V\begin{matrix} O \\ Fl_5 \end{matrix}\right]R_2,$$
$$\left[Nb\begin{matrix} O \\ Fl_5 \end{matrix}\right](NH_4)_2, \ \left[W\begin{matrix} O_2 \\ Fl_4 \end{matrix}\right]R_2, \ \left[Mo\begin{matrix} O_2 \\ Fl_4 \end{matrix}\right]R_2, \ \left[Nb\begin{matrix} O_2 \\ Fl_4 \end{matrix}\right]R_3,$$
$$\left[V\begin{matrix} O_2 \\ Fl_4 \end{matrix}\right]R_3, \ \left[W\begin{matrix} O_3 \\ Fl_3 \end{matrix}\right]R_3, \ \left[Mo\begin{matrix} O_3 \\ Fl_3 \end{matrix}\right](NH_4)_3.$$

Ebenfalls hierher gehören:

$As_2O_3 . ClCs$, $As_2O_3 . BrRb$, $As_2O_3 . JK$, $HJO_4 . ClRb$,
$2\,HJO_3 . 3\,ClRb$, $KJO_3 . HJO_3 . ClK$ usw.

Daß sich auch Cyanide, Rhodanide, Nitrite, Oxalate usw. mit Oxyden und Sulfiden vereinigen können, zeigt folgende Zusammenstellung:

$$\left[Vd_2\begin{matrix} O_7 \\ Cy_4 \end{matrix}\right]K_3, \ \left[Vd\begin{matrix} O \\ Cy_4 \end{matrix}\right]K_2 + 5\,H_2O,$$
$$\left[Vd\begin{matrix} O \\ (SCN)_4 \end{matrix}\right](NH_4)_2 + 5\,H_2O; \ \left[Mo\begin{matrix} O_2 \\ Cy_4 \end{matrix}\right]K_4 + 10\,H_2O,$$
$$\left[Mo_2\begin{matrix} Cy_6 \\ S_3 \end{matrix}\right]K_6 + 5\,H_2O, \ \left[\begin{matrix} S \\ Mo_2O \\ Cy_6 \end{matrix}\right]K_4 + 4\,H_2O,$$
$$\left[Mo_3\begin{matrix} S_4 \\ Cy_8 \end{matrix}\right]K_5 + 7\,H_2O\,[1]), \ \left[Os\begin{matrix} O_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]K_2 + 3\,H_2O,$$

[1]) K. v. der Heide u. K. A. Hofmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 275 (1896).

Digitized by Google

$\left[Os\begin{matrix}O_3\\(NO_2)_2\end{matrix}\right](NH_4)_2$; $\left[Os\begin{matrix}O_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right](NH_4)_2 + 2H_2O$,
$\left[Os\begin{matrix}O_3\\C_2O_4\end{matrix}\right]K_2 + 2H_2O$, $\left[Nb\begin{matrix}O\\(C_2O_4)_3\end{matrix}\right]K_3$ usw.

13. Über die Anlagerung von Oxyden an Halogenide usw.

a) Hydrate, die durch Anlagerung entstehen (Anlagerungshydrate).

Wir haben im vorhergehenden gesehen, daß sich Halogenide an Oxyde anlagern können; umgekehrt können sich auch Oxyde an Halogenide addieren. Durch die beiden Anlagerungsreaktionen bilden sich in bestimmten Fällen identische Verbindungen, wie folgende Formulierungen der Entstehung einer Verbindung: $\left[V\begin{matrix}O\\Fl_5\end{matrix}\right]K_2$ zeigen können:

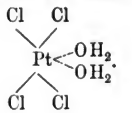
$$VFl_5 + OK_2 = \left[V\begin{matrix}Fl_5\\O\end{matrix}\right]K_2,$$

$$\text{und} \quad \left[V\begin{matrix}O\\Fl_3\end{matrix}\right] + 2FlK = \left[V\begin{matrix}Fl_5\\O\end{matrix}\right]K_2.$$

Es wird diese Tatsache kaum überraschen, wenn man berücksichtigt, daß die gebildeten Verbindungen Mischsalze sind.

In zahlreichen anderen Fällen ist jedoch aus der Zusammensetzung der Additionsprodukte die Bildungsart in eindeutiger Weise zu erkennen. Dies trifft im besonderen zu, wenn sich Wasser oder dessen organische Substitutionsprodukte anlagern. Um die Entwickelungen zu vereinfachen, wollen wir zunächst die Vereinigung von Wasser mit Halogeniden betrachten. Das Produkt dieser Vereinigung ist bekanntlich ein Hydrat und in den grundlegenden Erörterungen über die durch Anlagerungsreaktionen gebildeten Verbindungen höherer Ordnung haben wir einen Fall dieser Art genau charakterisiert, nämlich das Hydrat des Platinchlorids: $Cl_4Pt(OH_2)_2$.

Wir haben gesehen, daß dieses Hydrat eine Säure ist und daß ihm folgende Konstitution zukommt:



Digitized by Google

Solche einfachen Verhältnisse finden wir nur dann, wenn das Halogen mit den Zentralelementen so stabil verbunden ist, daß in wässeriger Lösung keine elektrolytische Dissoziation eintritt. Unter diesen Bedingungen können wir den Additionsvorgang in seiner einfachsten, durch Nebenerscheinungen nicht getrübten Form beobachten. Im Sinne der Lehre von der elektrolytischen Dissoziation stellt sich der Vorgang dann als die Vereinigung der Hydroxylionen des Wassers mit dem Metallhalogenid dar,

$$Cl_4Pt + 2\,H^+ + 2\,\overline{O}H = PtCl_4Pt\cdot\begin{matrix}\overline{O}H\\ \overline{O}H\end{matrix} + 2\,H^+,$$

und gehört demnach zu denjenigen Anlagerungsreaktionen, die Abegg und Bodländer als Komplexbildungen durch Vereinigung von Ionen mit Neutralteilen definieren. Aber nicht alle komplexen Verbindungen können nach diesem Schema aufgebaut werden, sondern nur ein kleiner Bruchteil derselben, und eine Umschreibung der komplexen Verbindungen auf Grund obiger Definition ist deshalb mindestens unvollständig. Vom chemischen Standpunkte aus wird man die Bildung des Hydrats in derselben Weise formulieren, wie diejenige anderer Verbindungen höherer Ordnung, z. B.:

$$PtCl_4 + 2\,OH_2 = Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}OH_2\\ OH_2\end{matrix}.$$

Wie nun infolge der Vereinigung von Wasser mit SO_3 oder anderen Säureanhydriden dessen elektrolytische Dissoziation außerordentlich verstärkt wird, so tritt auch eine wesentliche Erhöhung derselben ein, wenn es sich mit $PtCl_4$ verbindet. Das Platinchloriddihydrat ist in wässeriger Lösung in folgender Weise elektrolytisch dissoziiert:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\ (OH)_2\end{matrix}\right]^{--} + 2\,H^+$$

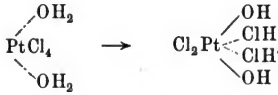
und sein chemischer Charakter als zweibasische Säure kommt in der Salzbildung, die z. B. mit Silbernitrat nach folgender Gleichung erfolgt:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\ (OH)_2\end{matrix}\right]H_2 + 2\,AgNO_3 = \left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\ (OH)_2\end{matrix}\right]Ag_2 + 2\,HNO_3,$$

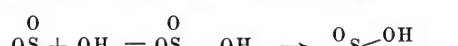
deutlich zum Ausdruck.

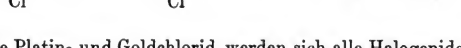
Digitized by Google

Die große elektrolytische Dissoziation, welche das Wasser in diesen Additionsverbindungen zeigt, kann man auf den Einfluß des addierten Komplexes zurückführen. Man kann sie aber auch, unter Berücksichtigung der auf organischem Gebiete festgestellten Beziehungen zwischen Verhalten und Konstitution von Säuren und Pseudosäuren, durch die Annahme erklären, daß die betreffenden Verbindungen tautomer sind, das Hydrat des Platinchlorids z. B. im Sinne folgender Formeln:



Die zweite Formel enthält den Wasserstoff als Komponente von HCl und erklärt deshalb die Säureeigenschaften der Verbindung in befriedigender Weise. Durch eine solche Auffassung kommen diese Molekülverbindungen in noch innigeren Zusammenhang mit den gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, wie folgende Nebeneinanderstellung der Hydrate von SO_3 und $AuCl_3$ zeigt:

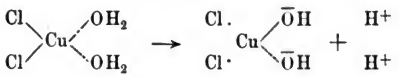




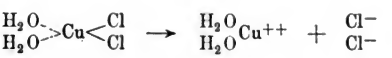
Wie Platin- und Goldchlorid werden sich alle Halogenide verhalten, die in wässeriger Lösung nicht elektrolytisch dissoziiert sind. Andere Verhältnisse müssen sich aber bei den in wässeriger Lösung elektrolytisch dissoziierten Halogeniden einstellen. Sofern die Dissoziation nicht vollständig ist, wird sich das Hydrat des nicht in Metall- und Halogenionen dissoziierten Teiles des Salzes als Säure verhalten, d. h. Wasserstoffionen abgeben. Dagegen wird ein anderer Teil des Halogenids in normaler Weise in Metall- und Halogenionen gespalten sein. In der wässerigen Lösung solcher Halogenide werden deshalb gleichzeitig Wasserstoff- und Halogenionen vorhanden sein. Ein Halogenid, das diesen Erwartungen

Digitized by Google

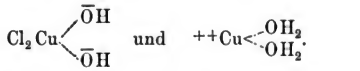
entspricht, ist das Kupferchlorid, dessen Verhalten in wässeriger Lösung wir somit folgendermaßen formulieren können:



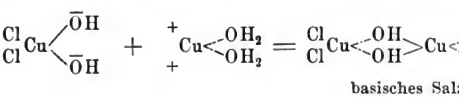
und



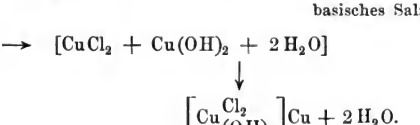
Die Lösungen solcher Salze müssen also sauer reagieren und gleichzeitig die Reaktionen der Halogenionen zeigen, d. h. die Salze sind in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten. In diesen Lösungen befinden sich aber nach unseren Formulierungen neben den Wasserstoff- und Halogenionen noch zwei andere Ionengattungen, nämlich:



Sind diese nun befähigt, sich zu schwer löslichen Verbindungen zu vereinigen, so werden sich Niederschläge bilden, die nichts anderes sind, als die bei hydrolytisch gespaltenen Salzen so oft beobachteten basischen Salze:

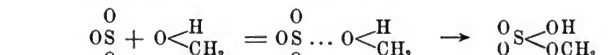


basisches Salz

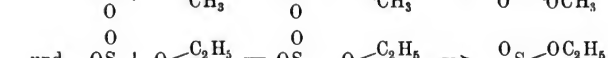


b) Anlagerungsprodukte von Alkoholen und Äthern an Halogenide.

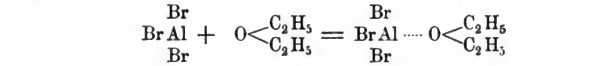
Die organischen Derivate des Wassers (Alkohole, Äther usw.) vereinigen sich mit Halogeniden in derselben Weise wie Wasser. Die so entstehenden Produkte müssen den durch Addition von Alkoholen und Äthern an Oxyde gebildeten Verbindungen an die Seite gestellt werden, denn folgenden Bildungsreaktionen von Alkylschwefelsäure und Schwefelsäureester:

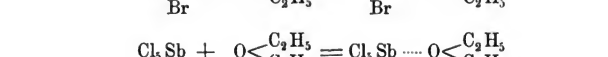


und

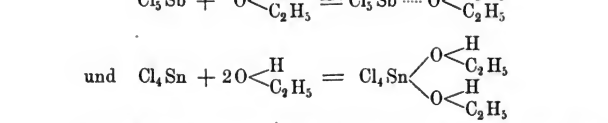


entspricht die Entstehung folgender Verbindungen:





und



Verbindungen dieser Art sind bekanntlich in neuerer Zeit, im Anschluß an die Erörterungen über Oxoniumsalze, in großer Menge dargestellt worden, so daß es überflüssig erscheint, durch eine spezielle Zusammenstellung ihre Mannigfaltigkeit hervorzuheben. Alle diese Verbindungen sind als esterartige Derivate der besprochenen Halogenoxysäuren aufzufassen.

Nur kurz sei noch darauf hingewiesen, daß sich den organischen Sauerstoffverbindungen die entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen in bezug auf Additionsfähigkeit vollkommen anschließen, wie folgende Beispiele zeigen:

$(C_2H_5)_2S.HgCl_2$, $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$, $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$, $2[(C_2H_5)_2S]PtCl_2$, $2[(C_2H_5)_2S]PtBr_2$, $(CH_3)_2S.ZnBr_2$, $2[(CH_3)_2S].PtCl_2$.

Digitized by Google

c) Verallgemeinerung und Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse.

Die Entwickelungen der vorhergehenden Abschnitte haben gezeigt, daß das für Oxyde und Halogenide in bezug auf die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung Geltende auf Sulfide, Selenide, Cyanide, Rhodanide, Nitrate, Sulfate, Nitrite, Sulfite usw. ohne weiteres übertragen werden kann. Dasselbe ist der Fall für das die Addition von Wasser und dessen organische Derivate an Halogenide Betreffende. An Stelle der Halogenide können andere Verbindungstypen treten und wie Wasser, Alkohole, Äther usw., so addieren sich auch Schwefelwasserstoff, organische Sulfide, Selenide, Telluride usw.

Mit der Betrachtung von Verbindungen der letzteren Art betreten wir aber das Gebiet der reinen Molekülverbindungen. Dies führt uns notwendigermaßen zum Schluß, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen Sauerstoffsalzen, Halogenosalzen und Molekülverbindungen nicht besteht. So sehr auch die individuellen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen voneinander abweichen, so zeigen doch übereinstimmende Bildungsweise und Konstitution, daß sie alle in die große Klasse der Verbindungen höherer Ordnung gehören. Stellen wir die Haupttypen derselben an einigen Beispielen zusammen, so erhalten wir folgendes Bild:

a) Homogene Salzbildung:

$$\begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} + OK_2 = \begin{matrix} O \\ OS.OK_2 \\ O \end{matrix}$$

Sauerstoffsalz

$$\begin{matrix} Cl \\ ClAu \\ Cl \end{matrix} + ClK = \begin{matrix} Cl \\ ClAu \cdot ClK \\ Cl \end{matrix}$$

Halogenosalz

$$\begin{matrix} O & O \\ OS.OS \\ O & O \end{matrix} + OK_2 = \begin{matrix} O & O \\ OS.OS.OK_2 \\ O & O \end{matrix}$$

Komplexes Sauerstoffsalz

$$\begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu.ClAu \\ Cl & Cl \end{matrix} + ClK = \begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu.ClAu.ClK \\ Cl & Cl \end{matrix}$$

Komplexes Halogenosalz.

Digitized by Google

b) Heterogene Salzbildung:

$$\begin{matrix} O \\ OCr \\ O \end{matrix} + FlNH_4 = \begin{matrix} O \\ OCr.FlNH_4 \\ O \end{matrix}$$

Halogenoxysalz

$$\begin{matrix} Cl \\ ClAu \\ Cl \end{matrix} + O\begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ ClAu.O\begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix} \\ Cl \end{matrix}$$

Halogenoxysalz.

c) Esterbildung:

$$\begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} + O<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ OS.O(CH_3)_2 \\ O \end{matrix}$$

Ester der Sauerstoffsäure

$$\begin{matrix} Fl \\ FlAl \\ Fl \end{matrix} + O<\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} Fl \\ FlAl.O<\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ Fl \end{matrix}$$

Ester der Halogenoxysäure.

d) Theorie der Oxoniumsalze.

Aus den bis jetzt betrachteten Verbindungen höherer Ordnung folgt, daß alle möglichen Verbindungen erster Ordnung und auch zahlreiche höherer Ordnung die Eigenschaft besitzen, Wasser und dessen Substitutionsprodukte zu addieren, und zwar in der Weise, daß der Sauerstoff durch eine Nebenvalenz an das Zentralatom der anderen Komponente angeschlossen wird. Durch diese Anlagerung von Oxyden erfahren die Dissoziationsverhältnisse des Grundkörpers in der Regel[1]) keine Änderung. Sind die einzelnen Radikale in einer Verbindung MeX_n elektrolytisch nicht dissoziierbar, so werden sie auch in einer Additionsverbindung, $\begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} > MeX_n$, keinen ionogenen Charakter haben; zeigen sie dagegen in MeX_n die Fähigkeit zur Dissoziation, so wird dies auch in den durch Wasseraddition gebildeten Verbindungen der Fall sein. Beispiele der ersten Art waren Goldchlorid und Platin-

[1]) Ausnahmen von dieser Regel finden sich im Kapitel über Tautomerieerscheinungen bei anorganischen Verbindungen (Seite 150) besprochen.

Digitized by Google

chlorid, solche der zweiten Art liegen im Ferrochlorid, Manganchlorid usw. vor.

Da sich nun die Fähigkeit zur Bildung von Hydraten bei den salzartigen Verbindungen der verschiedensten Elemente nachweisen läßt, diese Eigenschaft also so weit verbreitet ist, daß sich kaum ein Element findet, welches sie nicht zeigt, so ist nicht einzusehen, warum dieselbe dem Wasserstoff in seinen salzartigen Verbindungen, also den Säuren, abgehen sollte. Wir müssen somit erwarten, daß auch dem Wasserstoff der Säuren die Fähigkeit zur Addition oxydartiger Verbindungen zukommen wird. Daß zahlreiche Säuren Hydrate bilden, ist bekannt und hat vielfach zur Annahme höher basischer Säureformen geführt, ohne daß aber diese Auffassung durch Darstellung entsprechender Salze gestützt werden konnte. Diese Auffassung, die unter Berücksichtigung der Fähigkeit des Wasserstoffs der Säuren, sich mit Wassermolekülen zu komplexen Radikalen zu vereinigen, unnötig wird, erscheint deshalb als wenig wahrscheinlich. Gegen dieselbe spricht auch die Tatsache, daß nicht nur Sauerstoffsäuren wie Salpetersäure usw. solche Hydrate bilden, sondern auch Halogenwasserstoffsäuren, wie die bekannten Hydrate $ClH + 2H_2O$, $BrH + 2H_2O$ zeigen. Ferner findet unsere Ansicht, in der Fähigkeit organischer Derivate des Wassers ganz anloge Additionsprodukte zu bilden, eine willkommene Stütze, da bei Alkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen usw. eine Addition unter Bildung von Derivaten höher basischer Säuren vielfach ausgeschlossen ist.

In neuerer Zeit hat man nach dem Vorgange von v. Baeyer und Villiger die Bildung solcher Additionsverbindungen, im Anschluß an eine früher schon für einzelne Fälle, z. B. für den Chlorwasserstoffmethyläther, aufgestellte Hypothese, mit Hilfe des vierwertigen Sauerstoffs zu erklären gesucht. Dem Additionsprodukt von Methyläther und Chlorwasserstoff wird folgende Formel zuerteilt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}.$$

Daß die Annahme vierwertigen Sauerstoffs die Aufstellung übereinstimmender Konstitutionsformeln für eine große Zahl dieser Additionsverbindungen ermöglicht, ist nicht zu bezweifeln, muß aber darum als unzureichend bezeichnet werden, weil sie doch

Digitized by Google

nur einen kleinen Bruchteil der Additionsprodukte in das allgemeine Konstitutionsbild aufzunehmen vermag. Die Annahme von vierwertigem Sauerstoff schließt nämlich alle diejenigen Verbindungen von einer gemeinschaftlichen Betrachtung als oxoniumsalzartige Verbindungen aus, in denen mehr Oxydmoleküle als Säurereste enthalten sind, also z. B. Verbindungen: $MeX_2 + 3R_2O$, $MeX_2 + 4R_2O$, $MeX_2 + 6R_2O$ usw.

Diesen Formeln entsprechen aber eine große Zahl von Hydraten und hydratähnlichen Verbindungen, deren Bildungsverhältnisse und Eigenschaften in eindeutiger Weise dafür sprechen, daß sie den Oxoniumsalzen an die Seite zu stellen sind. Wir müssen deshalb, wenn dieselben bei einer allgemeinen Betrachtung der durch Addition von Oxyden gebildeten Verbindungen nicht willkürlich ausgeschaltet werden sollen, zur Formulierung der Konstitution der Oxoniumsalze eine Grundlage wählen, die auch das Konstitutionsbild dieser Verbindungen abzuleiten gestattet. Diese Grundlage hat sich aus unseren Entwickelungen in eindeutiger Weise ergeben und fußt in der Annahme, daß der Sauerstoff in den oxydartigen Verbindungen mindestens noch eine ungesättigte Nebenvalenz besitzt, deren Absättigung durch die Nebenvalenz eines anderen Elementaratoms zur Bildung von Additionsverbindungen führt:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O + MeX = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O \quad MeX.$$

Wenn Me durch H ersetzt wird, so erhalten wir Formel II, die wir als viel umfassenderen Konstitutionsausdruck der Oxoniumformel mit vierwertigem Sauerstoff (Formel I) gegenüberstellen:

$$\begin{matrix} & & \text{I} \\ R & & H \\ R & >O< & X \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & & \text{II} \\ R & & \\ R & >O & HX. \end{matrix}$$

Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln ist auf folgender, oben schon angedeuteter Grundlage möglich. Wenn die Additionsverbindungen von Säuren an Oxyde mit Hilfe des vierwertigen Sauerstoffs zu erklären sind, so wird mit der Anlagerung von 1 Mol. $O<^{R}_{R}$ an HX die Sättigung erreicht sein, und infolgedessen eine weitere Anlagerung von $O<^{R}_{R}$ nicht mehr er-

Digitized by Google

folgen. Ist jedoch die zweite Formel für die Konstitution maßgebend, so wird der Wasserstoff von HX, da er genau wie Metallatome auch mehr als eine Nebenvalenz betätigen kann, in bestimmten Fällen mehr als 1 Mol. der Sauerstoffverbindung addieren können, was folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$X.H\ldots OR_2, \qquad X.H\begin{cases}OR_2\\OR_2\end{cases}, \qquad X.H\begin{cases}OR_2\\OR_2\\OR_2\end{cases} \text{ usw.}$$

Diese Forderung unserer Theorie wird durch die Tatsachen bestätigt. So bildet z. B. Pyron mit Platinchlorwasserstoffsäure ein Chloroplatinat, welches aber nicht der Formel $[PtCl_6]H_2(C_5H_4O_2)_2$ entspricht, sondern die Zusammensetzung $[PtCl_6]H_2[C_5H_4O_2]_4$ hat, und infolgedessen strukturchemisch folgendermaßen geschrieben werden muß:

$$[PtCl_6]\begin{cases}H\begin{cases}OC_5H_4O\\OC_5H_4O\end{cases}\\H\begin{cases}OC_5H_4O\\OC_5H_4O\end{cases}\end{cases}.$$

Eine weitere Konsequenz aus unserer Annahme ist die folgende: Wenn dem Wasserstoff der Säuren die Fähigkeit zukommt, Oxyde, also z. B. Pyron, in der eben erläuterten Art zu addieren, so werden auch die Metallatome bestimmter Metallsalze diese Eigenschaft zeigen können. Auch dies ist bekanntlich der Fall.

Dimethylpyron vereinigt sich z. B. in wässeriger Lösung mit Kupferchlorid zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $Cl_2Cu.C_7H_8O_2$, die in ihrer Zusammensetzung somit den Dimethylpyronsalzen entspricht:

$$OC_7H_8O + HCl = OC_7H_8O\ldots HCl,$$
$$OC_7H_8O + CuCl_2 = OC_7H_8O\ldots CuCl_2,$$

und ähnliche Additionsverbindungen erhält man mit Kobaltchlorid, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid usw.

Auch Xanthone und andere Sauerstoffverbindungen sind befähigt, solche Additionsprodukte zu bilden; ebenso gibt Phenanthrenchinon, von dem Kehrmann das Nitrat beschrieben hat, mit Zinkchlorid, Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid wohlcharakterisierte Additionsprodukte. Wir können somit allgemein sagen, daß die Fähigkeit organischer Sauerstoffverbindungen zur Bildung von Additionsprodukten mit Metallsalzen und diejenige

Digitized by Google

zur Bildung von Additionsverbindungen mit Säuren in enger Beziehung zueinander stehen, was in den Koordinationsformeln eine ebenso einfache wie zweckentsprechende bildliche Darstellung findet.

14. Theorie der durch Anlagerung von Nitriden entstehenden Verbindungen höherer Ordnung.

a) Metallammoniake, die durch Anlagerung entstehen; Anlagerungsmetalliake.

Ammoniak, das Nitrid des Wasserstoffs, kann sich am Aufbau von Verbindungen höherer Ordnung ebenso beteiligen wie Halogenide und Oxyde. Um die Analogie zwischen diesen Ammoniakadditionsprodukten und den in den letzten Abschnitten behandelten Verbindungen in Erinnerung zu rufen, sei dieselbe noch einmal durch einige Formeln hervorgehoben:

$$O_3S.OH_2, \quad O_3S.ClH, \quad O_3S.NH_3.$$
$$Cl_4Pt(OH_2)_2, \quad Cl_4Pt(ClH)_2, \quad Cl_4Pt(NH_3)_2.$$

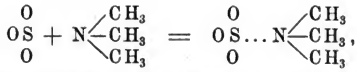
Trotzdem kein Zweifel darüber bestehen kann, daß bei der Bildung von Anlagerungsprodukten aus Ammoniak und Oxyden, so z. B. bei der Bildung von Sulfaminsäure oder von Carbaminsäure, der Stickstoff die Bindung des Ammoniaks an das Zentralatom des Oxydmoleküls vermittelt, so herrscht doch in bezug auf den Mechanismus des Anlagerungsvorganges Unsicherheit, weil die Konstitution der Endprodukte hierüber keinen Aufschluß gibt. Wahrscheinlich erscheint allerdings, daß sich auch hier zunächst reine Additionsverbindungen bilden, die sich sekundär in Valenzverbindungen umlagern:

$$\begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} O \\ OS\ldots NH_3 \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O & OH \\ & S \\ O & NH_2 \end{matrix},$$

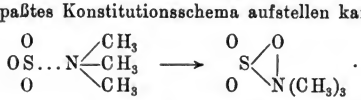
$$\begin{matrix} O \\ C \\ O \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} O \\ C\ldots NH_3 \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & OH \\ OC & \\ & NH_2 \end{matrix}.$$

Auch die Tatsache, daß sich tertiäre Amine, bei denen solche Umlagerungen ausgeschlossen erscheinen, in bezug auf die Bildung von Anlagerungsprodukten gleich verhalten:

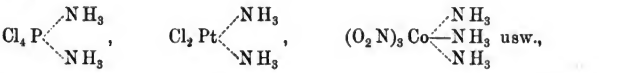
Digitized by Google



kann diese Unsicherheit nicht vollständig aufheben, weil man mit Hilfe der Annahme, der Stickstoff gehe in den fünfwertigen Zustand über, auch für diese Verbindungen ein den Valenzverhältnissen angepaßtes Konstitutionsschema aufstellen kann:



Dagegen liefern uns die Anlagerungsprodukte von Ammoniak und Aminen an nicht dissoziierende Metallsalze den erwünschten Beweis, daß der Anlagerungsprozeß der Nitride von der Möglichkeit der Bildung valenzchemisch formulierbarer Verbindungen unabhängig ist, wie aus dem Verhalten der Platinhalogenide und des Kobaltnitrits, die folgende Additionsverbindungen liefern:



hervorgeht.

Alle diese Verbindungen leiten nämlich in wässeriger Lösung den elektrischen Strom so schwach, daß ihre Säurereste nicht als Ionen vorhanden sein können, was auch dadurch bestätigt wird, daß alle zum Nachweis der betreffenden Ionengattungen dienenden Reaktionen versagen. Wir müssen infolgedessen annehmen, daß die Säurereste der betreffenden Grundverbindungen durch den Zutritt von Ammoniak oder Aminen keine Änderung ihrer Bindungsverhältnisse erfahren haben, was sich nur erklären läßt, wenn die stickstoffhaltigen Moleküle durch eine Nebenvalenz des Stickstoffs an das Metallatom gebunden werden.

Die Klasse der Nitridadditionsprodukte ist ungemein groß, da zahlreiche Amine eine oft erstaunliche Anzahl solcher Verbindungen bilden. Aus der Fülle des Materials seien einige Fälle zur Orientierung herausgegriffen:

a) Mit Anilin: $ZnCl_2 + 2C_6H_7N$, $ZnBr_2 + 2C_6H_7N$, $ZnJ_2 + 2C_6H_7N$, $CaCl_2 + 2C_6H_7N$, $CdCl_2 + 2C_6H_7N$, $MnCl_2 + 2C_6H_7N$, $FeCl_2 + 2C_6H_7N$, $CoCl_2 + 2C_6H_7N$,

Digitized by Google

$NiCl_2 + 2C_6H_7N$, $SbCl_3 + 3C_6H_7N$, $BiCl_3 + 3C_6H_7N$, $SnCl_4 + 2C_6H_7N$, $AsCl_3 + 3C_6H_7N$.

b) Mit Pyridin: $CdCl_2 + 2C_5H_5N$, $CdJ_2 + 2C_5H_5N$, $CuCl_2 + 2C_5H_5N$.

c) Mit Chinolin: $PtCl_2 + 2C_9H_7N$, $CdJ_2 + 2C_9H_7N$, $ZnCl_2 + 2C_9H_7N$.

Nitrile, die ebenfalls zur Klasse der Nitride gehören, verhalten sich wie Amine, wie folgende Verbindungen zeigen:

a) Mit Benzonitril: $TiCl_4 + 2C_7H_5N$, $SnCl_4 + 2C_7H_5N$, $SbCl_5 + C_7H_5N$.

b) Mit Acetonitril: $SbCl_5 + C_2H_3N$, $TiCl_4 + 2C_2H_3N$, $SnCl_4 + 2C_2H_3N$.

c) Mit Propionitril: $PtCl_4 + 2C_3H_5N$, $TiCl_4 + 2C_3H_5N$, $SnCl_4 + 2C_3H_5N$, $SbCl_5 + C_3H_5N$.

Da nur wenige Metallnitride bekannt sind, und sich dieselben zu Umsetzungen kaum eignen, so erklärt es sich, daß nur an wenigen Beispielen die Bildung rein anorganischer Doppelnitride gezeigt werden kann [1]). Immerhin bieten uns die Thalliumsalze der Stickstoffwasserstoffsäure einen interessanten Fall dieser Art [2]):

$$\begin{matrix} N_3 \\ N_3\,Tl \\ N_3 \end{matrix} + N_3Tl = \left[\begin{matrix} N_3 \\ N_3\,Tl\ldots N_3 \\ N_3 \end{matrix}\right] Tl.$$

Es ist übrigens bemerkenswert, wie sehr sich die Natur der zur Anlagerung befähigten Verbindungen in den einzelnen Elementengruppen des periodischen Systems verschiebt.

Zur Bildung von Additionsprodukten eignen sich von den Halogeniden nur die anorganischen, denn Alkyl- und Arylhalogenide sind hierzu nicht befähigt. In der Sauerstoffgruppe sind sowohl die anorganischen als auch die organischen Oxyde und Sulfide in hohem Maße anlagerungsfähig; bei den anorganischen Seleniden tritt diese Eigenschaft aber schon sehr zurück, und bei den an-

---

[1]) Dennis, Doan und Gill, Amer. Soc. 18, 970.

[2]) Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß wahrscheinlich eine ganze Reihe von Doppelcyaniden im Sinne von Doppelnitriden aufzufassen sind, wenn die Cyangruppen durch den Stickstoff an das Zentralatom gekettet sind.

Digitized by Google

organischen Telluriden ist sie bis jetzt überhaupt nicht beobachtet worden; dagegen zeigt sie sich bei den organischen Seleniden in ausgesprochener Weise. In der Stickstoffgruppe endlich kennt man nur wenige anorganische, aber fast unzählige organische Nitride, die anlagerungsfähig sind, und beim Phosphor und Arsen verschiebt sich das Verhältnis noch mehr zugunsten der organischen Verbindungen, denn Phosphine und Arsine geben den Ammoniakadditionsprodukten vollkommen entsprechende Verbindungen. Als Beispiele dieser Art können folgende Erwähnung finden:

$PtCl_2 + 2P(C_2H_5)_3$, $PdCl_2 + 2P(C_2H_5)_3$, $AuCl + 2P(C_2H_5)_3$, $CS_2 + 2P(C_2H_5)_3$, $PtCl_2 + 2As(C_2H_5)_3$, $PdCl_2 + 2As(C_2H_5)_6$.

Sehr merkwürdig sind die ebenfalls hierher gehörigen Additionsprodukte von Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid an gewisse Salze von Edelmetallen, von denen man z. B. folgende kennt:

$$[Cl_2Pt.PCl_3]_2, \quad Cl_2Pt\begin{matrix}\cdot PCl_3\\ \cdot PCl_3\end{matrix}, \quad Cl_3P\cdot\begin{matrix}PtCl_2\\ PtCl_2\end{matrix}, \quad Cl_2Pd.PCl_3\ ^{1}),$$

$$Cl_3Ir\cdot\begin{matrix}2PCl_3\\ 2AsCl_3\end{matrix}, \qquad Br_4Ir[PBr_3]_2\ ^{2}).$$

$$Cl_3Ir\cdot\begin{matrix}\cdot PCl_3\\ \cdot PCl_3\\ \cdot PCl_3\end{matrix}, \qquad Br_3Ir\cdot\begin{matrix}\cdot PBr_3\\ \cdot PBr_3\\ \cdot PBr_3\end{matrix}, \qquad ClAu.PCl_3.$$

Diese Verbindungen sind auch darum wichtig, weil ihr chemisches Verhalten einen sehr schönen Einblick in ihre Konstitution gewährt. Während nämlich die an Platin, Iridium oder Gold gebundenen Chloratome mit Wasser und Alkoholen nicht reagieren, werden bekanntlich die Chloratome von Phosphor- und Arsentrichlorid sehr leicht durch Hydroxyl- bzw. Alkyloxygruppen ersetzt. Dementsprechend konstatieren wir, daß beim Eintragen der Doppelverbindungen in Wasser oder Alkohole nur die an Phosphor oder Arsen gebundenen Chloratome reagieren, so daß folgende Umsätze erfolgen:

$$[Cl_2Pt.PCl_3]_2 + 6H_2O = [Cl_2Pt.P(OH)_3]_2 + 6HCl,$$

und

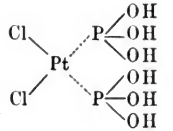
$$[Cl_2Pt.PCl_3]_2 + 6HOR = [Cl_2Pt.P(OR)_3]_2 + 6HCl.$$

---

[1]) Compt. rend. **115**, 176.
[2]) Ibid. **111**, 40.

Digitized by Google

In gleicher Weise verhält sich auch die Verbindung $Cl_2Pt\cdot{}^{PCl_3}_{PCl_3}$, die mit Wasser eine sechsbasische Säure von folgender Konstitution liefert:



Mit diesen interessanten Verbindungen haben sich in neuester Zeit A. Rosenheim und W. Löwenstamm [1]) beschäftigt, und sie kommen zum Resultat, daß durch ihre Versuche die Analogie der Phosphortrichlorplatochloridverbindungen mit Platinammoniaken und damit das Vorhandensein dreiwertigen Phosphors in diesen Verbindungen wohl als erwiesen zu betrachten sei.

Unsere Anschauungen über die Konstitution der Verbindungen höherer Ordnung bewähren sich also auch bei diesen merkwürdigen, von den Sauerstoffsalzen, Halogenosalzen, Hydraten und Metallammoniaken so außerordentlich verschiedenen Verbindungen in vollem Maße, während auf dem Boden der gewöhnlichen Valenzlehre für jede der erwähnten Verbindungsgruppen eine spezielle Vorstellung entwickelt werden muß.

b) Die Ammoniumverbindungen und die ihnen analogen Verbindungen.

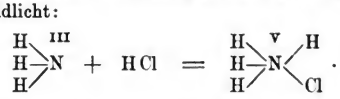
Nachdem im vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden ist, daß sich Ammoniak und Amine durch Vermittelung einer Nebenvalenz des Stickstoffs an die Zentralatome von Oxyden, Halogeniden, Salzen usw. anlagern können, so muß man erwarten, daß sie sich in gleicher Weise mit dem Wasserstoff von Säuren werden vereinigen können. Daß dies in der Tat der Fall ist, braucht wohl kaum noch besonders betont zu werden, sind doch diese Additionsverbindungen als salzartige Verbindungen von Aminen mit Säuren allgemein bekannt. Es kann sich also nur noch darum handeln, die aus den gewonnenen Anschauungen für

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 394 (1903).

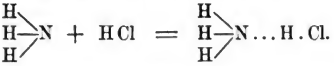
Digitized by Google

die Konstitution der Ammoniumsalze sich ergebenden Gesichtspunkte mit der gewöhnlichen Ammoniumtheorie zu vergleichen.

Die Bildung von Chlorammonium wird heute, unter Annahme der Vermehrung der Hauptvalenzen des Stickstoffs, wie folgt erklärt: Der dreiwertige Stickstoff des Ammoniaks kann dadurch fünfwertig werden, daß er die beiden Komponenten von Chlorwasserstoff: Wasserstoff und Chlor, addiert, was folgende Formulierung verbildlicht:



Auf Grund unserer Anschauungen kommen wir dagegen zu folgender Vorstellung: Der Stickstoff des Ammoniaks und der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs besitzen noch freie Nebenvalenzen und durch gegenseitige Absättigung einer derselben bildet sich Chlorammonium, dessen Entstehung und Konstitution somit folgendermaßen wiederzugeben sind:



A priori sind beide Auffassungen gleich wahrscheinlich und die Entscheidung, welche die richtige ist, wird erst auf Grund eines möglichst einwandfreien Konstitutionsbeweises möglich sein.

Daß die Konstitutionsfrage der Ammoniumsalze von ganz besonderer Wichtigkeit ist, ergibt sich aus der Bedeutung der organischen Ammoniumverbindungen, und sie soll deshalb im folgenden möglichst vollständig behandelt werden.

Es ist bekannt, daß der Kampf um die Entscheidung der Frage, ob die Ammoniumsalze Molekül- oder Valenzverbindungen sind, ein sehr nachhaltiger war. Heute scheint derselbe zugunsten der Valenzformel entschieden zu sein. Aber schon die Tatsache, daß der Kampf längere Zeit unentschieden blieb, läßt darauf schließen, daß die Frage keine einfache ist. Man kann deshalb auch heute noch verschiedener Ansicht sein, im besonderen wenn man berücksichtigt, daß der gefallene Entscheid nur im Sinne der älteren Auffassung der Molekülverbindungen Gültigkeit beanspruchen kann und daß sich die Fragestellung durch die hier entwickelte neue Theorie der Molekülverbindungen wesentlich

Digitized by Google

verschieden von der früheren gestaltet. Eine erneute Diskussion der Ammoniumtheorie erscheint deshalb unbedingt notwendig.

Die aus den verschiedenen Auffassungen sich ergebenden Formulierungsmöglichkeiten finden in folgenden Formeln eine die Unterschiede kennzeichnende Darstellung:

$$(H_3N)(HCl), \qquad H_3\overset{v}{N}<^{H}_{Cl}, \qquad H_3N \ldots H.Cl.$$

Molekülformel Valenzformel Nebenvalenzformel

So entschieden die aus der Bildung substituierter und aus den Eigenschaften quaternärer Ammoniumverbindungen sich ergebenden Argumente die Auffassung der Ammoniumsalze als unbestimmte Molekülzusammenlagerungen zurückweisen, so sprechen sie doch in keiner Weise gegen das durch die Nebenvalenzformel ausgedrückte Konstitutionsbild. Es läßt sich vielmehr leicht nachweisen, daß alle Gründe, welche für die Auffassung der Ammoniumsalze als Valenzverbindungen sprechen, ebensogut im Sinne der neuen Formulierung verwendet werden können. Ferner kann aber manches angeführt werden, was gegen die herrschende Ammoniumtheorie und für die Nebenvalenzformel spricht. In erster Linie fällt die merkwürdige Eigenschaft der sogenannten fünften Valenz des Stickstoffs auf, die in ihrer Wirkung die Eigenschaften von Alkalivalenzen nachahmt. Für dieses Verhalten kann die Formulierung mit fünfwertigem Stickstoff keine Erklärung geben, denn die Behauptung, die fünfte Valenz habe diese Eigenschaften, ist doch nur eine Umschreibung der Tatsache, aber keine Erklärung. Berücksichtigt man im weiteren, daß dieses abnorme Verhalten, infolge der Anwendung der Ammoniumtheorie auf die Konstitution von Phosphonium-, Oxonium-, Thionium-, Jodoniumsalzen usw., auch den Supplementärvalenzen von Phosphor, Sauerstoff, Schwefel und Jod zugeschrieben werden muß, so kann man sich nicht verhehlen, daß diese Annahme an großer innerer Unwahrscheinlichkeit leidet. Die darauf begründete Ammoniumtheorie mit ihren Konsequenzen kann deshalb nur so lange aufrecht erhalten werden, als zur Erklärung der maßgebenden Erscheinungen keine zweckentsprechendere Vorstellung zur Verfügung steht.

Die Unzulänglichkeit der Ammoniumtheorie mit fünfwertigem Stickstoff zeigt sich aber auch darin recht deutlich, daß man nur

Digitized by Google

sehr zaghaft die letzten Konsequenzen aus der Theorie zu ziehen wagte, und daß man in vielen Fällen sogar auf ihre Anwendung zur Erklärung von Bildungsvorgängen, die der Ammoniumsalzbildung analog sind, verzichten mußte. Dies läßt sich im besonderen in den für Doppelsalze (Doppelhalogenide) aufgestellten Formeln erkennen. Wenn $SbCl_3$ ein Molekül Chlorkalium addiert, so ist der Vorgang gewiß analog der Bildung von Chlorammonium aus NH_3 und HCl und sollte deshalb auch analog formuliert werden:

$$\begin{matrix} N \\ R_3 \end{matrix} + JR = \begin{matrix} J.N.R \\ R_3 \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} Sb \\ Cl_3 \end{matrix} + ClK = \begin{matrix} Cl.Sb.K \\ Cl_3 \end{matrix}.$$

Dies hätte aber zur Folge, daß die Wertigkeit der Zentralatome in den höheren Doppelsalzen eine Bedenken erregende Höhe erreichen würde, denn Verbindungen wie Ferro- und Ferricyankalium müßten folgendermaßen geschrieben werden:

Aber auch dann, wenn man in dieser Weise konsequent sein wollte, so wäre nicht viel erreicht, denn diese Formeln könnten die merkwürdige Übereinstimmung in der Zusammensetzung der Grenztypen der Doppelsalze verschiedenartiger Elemente doch nicht erklären, ganz abgesehen davon, daß sie, wie überhaupt alle Formeln von Verbindungen mit elektrolytisch dissoziierenden Komponenten, strukturchemisch direkt nicht zu beweisen sind, weil über die Bindestellen elektrolytisch dissoziierender Radikale nichts sicheres ausgesagt werden kann. Man muß sich nämlich darüber vollkommen klar sein, daß die zur Feststellung von Strukturformeln üblichen Methoden uns über die Bindestellen der Kaliumatome im Ferrocyankalium ebensowenig Aufschluß geben können als über die Bindestellen der Säurereste in Ammoniumsalzen. Wenn wir die Konstitution solcher Verbindungen bestimmen wollen, so müssen wir zu Derivaten greifen, die elektrolytisch nicht dissoziieren. Solche sind nun beim Ferrocyankalium tatsächlich in einigen esterartigen Verbindungen der Ferrocyan-

Digitized by Google

wasserstoffsäure bekannt, und ihr chemisches Verhalten beweist, daß die organischen Reste nicht mit dem Eisen, sondern mit Cyangruppen verbunden sind.

Dies gilt sowohl für den von Freund[1]) dargestellten Äthylester der Ferrocyanwasserstoffsäure als auch für die Phenylferrocyanwasserstoffsäure von Bamberger[2]).

In den wenigen Fällen, in denen man die experimentelle Prüfung der Konstitutionsformeln vornehmen kann, sprechen die Ergebnisse somit gegen die aus der Ammoniumtheorie entwickelten Formeln.

Ein Nachteil der jetzigen Ammoniumtheorie muß auch darin erblickt werden, daß sie die Bildung von Ammoniumsalzen und von einfachen Metallammoniaken nicht in gleicher Weise zu formulieren gestattet, trotzdem die Anlagerung an eine Säure und an ein Metallchlorid:

$$ClH + NH_3 = ClH.NH_3,$$
$$Cl_2Pt + 2NH_3 = Cl_2Pt.(NH_3)_2,$$

vollständig analoge Vorgänge sind. Hierdurch geht ein wichtiger innerer Zusammenhang, der die einheitliche Betrachtung der verschiedenen Ammoniakadditionsverbindungen ermöglicht, verloren.

Ferner ist zu bemerken, daß die gewöhnlichen Ammoniumformeln die Vorgänge bei der elektrolytischen Dissoziation nur sehr gezwungen erklären können. Es wird nämlich heute ziemlich allgemein angenommen, daß die elektrischen Ladungen einwertiger, mehratomiger Ionen auf bestimmten Atomen lokalisiert sind, denn diese Anschauung allein kann mit der modernen atomistischen Auffassung der Ladungseinheit in Übereinstimmung gebracht werden. Erteilt man nun den Ammoniumsalzen die Formel mit fünfwertigem Stickstoff, so muß man annehmen, daß die elektrische Ladung bei der Bildung von Ammoniumsalzen aus Ammoniak und Säuren vom positiven Wasserstoff auf den negativen Stickstoff übertragen werde, daß also, entgegen allen sonstigen Beobachtungen, der negative Stickstoff eine größere Tendenz habe, den positiven Ionencharakter anzunehmen, als der positive Wasserstoff. Daß dies höchst unwahrscheinlich ist, braucht kaum besonders

[1]) Berl. Ber. **21**, 935 (1888).
[2]) Ibid. **26**, 480 (1893).

Digitized by Google

hervorgehoben zu werden. Alle diese Schwierigkeiten beweisen, daß die heutige Ammoniumtheorie in verschiedener Hinsicht nicht befriedigt.

Im folgenden soll nun noch gezeigt werden, daß diese und eine Reihe anderer Schwierigkeiten, denen die Ammoniumtheorie mit fünfwertigem Stickstoff begegnet, für die neue Auffassung überhaupt nicht bestehen. Die Nebenvalenzformel macht die Annahme, daß in den Ammoniumsalzen alle vier Wasserstoffatome in direkter Bindung mit dem Stickstoffatom stehen, eine Annahme, welche durch die Konstitution der Tetraalkylammoniumverbindungen, in denen sämtliche Wasserstoffatome von NH_4 durch Alkyle ersetzt sind, bewiesen wird. Sie entspricht also den experimentellen Ergebnissen mindestens ebensogut wie die gewöhnliche Formel. Der letzteren ist sie aber dadurch überlegen, daß sie die Frage nach der Ursache des Verhaltens der Säureradikale in den Ammoniumsalzen ohne spezielle Hypothese erledigt. Betrachten wir nämlich die Formel des Chlorammoniums, $H_3N \ldots H.Cl$, so ergibt sich, daß das Chloratom der Salzsäure bei der Bildung von NH_4Cl keine Änderung seiner Bindung erfährt. Die Chloratome im Chlorammonium und in der Salzsäure werden sich infolgedessen funktionell ebensosehr entsprechen müssen, wie diejenigen im Platosamminchlorid und im Platochlorid, denn da im letzteren Falle der Zutritt von Ammoniak keine nachweisbaren Änderungen in den Dissoziationsverhältnissen von $PtCl_2$ veranlaßt, so wird die Vereinigung von NH_3 mit HCl auch keine wesentliche Verschiebung der Dissoziationserscheinungen in der Grundverbindung HCl zur Folge haben. Das Chlor muß infolgedessen im Chlorammonium etwa ebenso stark elektrolytisch dissoziiert sein wie in der Salzsäure, was bekanntlich der Fall ist. Dagegen wird das Wasserstoffatom der Salzsäure seinen ursprünglichen Charakter einbüßen, da es nicht mehr als selbständiges Ion auftreten kann, sondern nur, mit NH_3 vereinigt, als Ammoniumion.

Die Nebenvalenzformel gibt somit ohne Hilfshypothesen Aufschluß über die bei der Bildung von Ammoniumsalzen eintretenden Änderungen in den Eigenschaften der Molekülkomponenten.

Wenn das Chlorammonium nach der Formel $H_3N.HCl$ gebaut ist, so muß das Ammoniumhydroxyd folgendermaßen: $H_3N.HOH$, geschrieben werden, d. h. es ist als Anlagerungsprodukt von Ammoniak an ein Wasserstoffatom des Wassers auf-

Digitized by Google

zufassen. Auf Grund dieser Anschauung wird das abnorme elektrochemische Verhalten des Ammoniaks in wässeriger Lösung, welches in der geringen Leitfähigkeit desselben zum Ausdrucke kommt, verständlich. Es verhält sich nämlich eine wässerige Lösung von Ammoniak in bezug auf die Lösungen der Ammoniumsalze wie das Wasser in bezug auf wässerige Salzsäure. Wässerige Ammoniaklösung und Wasser sind schlechte Leiter, Lösungen von Chlorwasserstoff und Chlorammonium dagegen gute.

Ferner ist hervorzuheben, daß nach unserer Ammoniumtheorie die gezwungene Annahme, bei der Ammoniumsalzbildung wandere die elektrische Ladung vom positiven Wasserstoff auf den negativen Stickstoff, ohne weiteres wegfällt, denn die Formel nimmt folgenden Ausdruck an:

$$H_3N + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = \left[H_3N \ldots \overset{+}{H}\right]\overset{-}{Cl}.$$

Auf Grund des eben Entwickelten darf man behaupten, daß die Nebenvalenzformel die Tatschen der Ammoniumchemie besser zu erklären vermag als die Formel mit fünfwertigem Stickstoff. Eine wesentliche Überlegenheit zeigt sich ferner, wenn es sich darum handelt, die wichtigen Beziehungen zwischen den Ammoniumsalzen und den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Metallammoniaken zu formulieren, da hierzu die gewöhnlichen Ammoniumsalzformeln vollständig ungeeignet sind. Außerdem ist die Nebenvalenzformel allein in der Lage, ein einfaches Bild von der Existenz der sogenannten „anomalen" Ammoniumsalze zu geben. Diese Verbindungen entstehen dadurch, daß ein Säurewasserstoff nicht nur ein, sondern zwei Aminmoleküle addiert. Der durch folgende Gleichung verdeutlichte Bildungsvorgang von „anomalen" Ammoniumsalzen:

$$XH + 2NR_3 = X.H\begin{matrix}\diagup NH_3 \\ \diagdown NH_3\end{matrix},$$

muß nämlich für bestimmte Klassen von Ammoniakderivaten als mindestens ebenso charakteristisch bezeichnet werden wie die gewöhnliche Ammoniumsalzbildung:

$$XH + NR_3 = X.H \ldots NR_3,$$

für Ammoniak und einfache Amine.

Digitized by Google

Die Kenntnis einer großen Zahl dieser anomalen Ammoniumsalze verdanken wir H. L. Wheeler und seinen Schülern; ich habe dieselben vor einiger Zeit [1]) zusammengestellt. Von anomalen Ammoniumsalzen einfacher Amine kennt man z. B. die folgenden:

$2\,NH_3.HBr$ [2]), $Py_2.HBr_3$, $NH_2OH_2.HCl$ [3]), (sec. $C_4H_9NH_2)_2HJ$ [4]), (tert. $C_4H_9NH_2)_2HJ$ [4]), $(C_5H_{11}NH_2)_2HJ$ [4]), $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CH\right]_2HCl$ [5]), $[C_7H_9N]_2HCl$ [6]).

Es sei noch bemerkt, daß auch Verbindungen bekannt sind, in denen mehr als zwei Ammoniakmoleküle mit dem Säurewasserstoff verbunden sind, und zwar können die folgenden als sicher festgestellt bezeichnet werden:

$(H_3N)_4.HCl$ [7]), $(H_3N)_4HBr$ [8]) und $(H_3N)_3HNO_3$ [9]).

Die große Zahl anomaler Ammonsalze spricht in hohem Maße für die Ansicht, daß der Säurewasserstoff in den Ammoniumsalzen eine andere Rolle spielt als die Ammoniakwasserstoffe. Wahrscheinlich wird jedoch diese Sonderstellung weniger durch die Art seiner Bindung an Stickstoff, als vielmehr durch seine Fähigkeit, eine elektrische Ladung aufzunehmen, bedingt. Fassen wir das Ergebnis unserer Betrachtungen zusammen, so kommen wir zum Schluß, daß sowohl die Existenz der den Metallammoniaksalzen entsprechenden anomalen Ammoniumsalze als auch das Verhalten der gewöhnlichen Ammoniumsalze dafür sprechen, daß die Ammoniumverbindungen keine Derivate des fünfwertigen Stickstoffs sind, sondern durch folgende Formel strukturchemisch darzustellen sind:

$$\left[\begin{matrix}H\\H\!\!>\!\!N\cdots H\\H\end{matrix}\right]X.$$

---

[1]) Berl. Ber. **36**, 148 (1903).
[2]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **4**, 361.
[3]) Ann. d. Chem. **84**, 242.
[4]) W. Rudnew, Journ. f. prakt. Chem. **46**, 305.
[5]) Ann. **247**, 305.
[6]) Ann. **239**, 240.
[7]) Joannis, Compt. rend. **135**, 1106.
[8]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **4**, 361.
[9]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 108.

Digitized by Google

15. Über die Anlagerung von Carbiden an Metallsalze und die Bildung von Doppelcarbiden.

Nur ganz bestimmte Gruppen von Carbiden haben die Eigenschaft, sich nach Art der Halogenide, Oxyde, Nitride usw. an der Bildung von Verbindungen höherer Ordnung zu beteiligen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind hierzu ungeeignet. Dagegen geben ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wozu auch das Benzol zu rechnen ist, solche Anlagerungsprodukte. Aber nur in seltenen Fällen liegen bis jetzt Anhaltspunkte über die Konstitution solcher Verbindungen vor, trotzdem vorauszusehen ist, daß sich die Carbidadditionsprodukte den Additionsprodukten von Aminen an die Seite stellen werden. Es liegt hier ein noch wenig entwickeltes Untersuchungsgebiet vor, auf dem interessante und für die in neuerer Zeit emsig diskutierte Frage nach der Konstitution der Carboniumsalze wichtige Resultate zu erwarten sind. Folgende Übersicht diene zunächst zur Orientierung über bekannte Verbindungen dieser Art:

$Cl_2Pt.CO$, $Cl_2Pt\cdot{}^{CO}_{CO}$, $(Cl_2Pt)_2(CO)_3$, $O_4S.Cu_2(CO)_2 + H_2O$ [1]),
$Cl_2Cu_2 . C_2H_2$, $O_3N . Ag . C_2Ag_2$, $Cl_2Fe . C_2H_4 + 2H_2O$,
$Br_2Fe . C_2H_4 + 2H_2O$, $Cl_2Pt . C_2H_4$, $(CuCl)_6 . C_2H_2$ [2]),
$Cl_3Al . 3C_6H_6$, $Cl_3Al . 3C_7H_3$.

Von anorganischen Doppelcarbiden sind folgende bekannt:

$2Fe_3C . 2Cr_3C_2$; $Mo_2C . Fe_3C$; $Mo_2C . 3Cr_3C_2$.

Ein Additionsprodukt eines Carbids an ein Oxyd liegt in $CeC_2 . 2CeO_2$ [3]) vor.

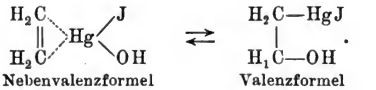
Einen ersten Versuch, die Konstitution bestimmter Carbidadditionsprodukte auf Nebenvalenzformeln zurückzuführen, verdanken wir Jul. Sand, der zeigen konnte, daß sich der Chemismus der Additionsprodukte von Äthylenkohlenwasserstoffen an Quecksilbersalze nur dann umfassend darstellen läßt, wenn man

---

[1]) A. Joannis, Compt. rend. **137**, 189.
[2]) K. A. Hofmann u. F. Küspert, Ztschr. f. anorg. Chem. **15**, 205 (1897).
[3]) J. Sterba, Compt. rend. **134**, 1056.

Digitized by Google

für dieselben eine Tautomerie, z. B. im Sinne folgender Formeln annimmt:



Nebenvalenzformel Valenzformel

Eine solche Tautomerie erscheint um so wahrscheinlicher, als sich auch bei gewissen Ammoniakadditionsprodukten, wie in einem späteren Kapitel gezeigt wird, ähnliche Tautomerieerscheinungen nachweisen lassen.

16. Über die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung durch gleichzeitige Anlagerung verschiedener Moleküle.

Wir haben bis jetzt der Einfachheit halber nur diejenigen Verbindungen höherer Ordnung betrachtet, die durch Anlagerung einer bestimmten Molekülgattung gebildet werden. Ein Zentralatom, das mehrere Moleküle zu addieren vermag, wird aber auch chemisch verschiedene Molekülkomponenten aufnehmen können. Dies sei zunächst an einem einfachen Beispiel dargelegt. Platinchlorid kann nicht nur zwei Moleküle Ammoniak oder zwei Moleküle eines Chlorids RCl anlagern, sondern auch ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Chlorid. Die in letzterem Falle gebildete Additionsverbindung, $Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\ClR\end{matrix}$, nimmt naturgemäß eine Zwischenstellung zwischen $Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}$ und $Cl_4Pt\cdot\begin{matrix}ClR\\ClR\end{matrix}$ ein, d. h. sie ist gleichzeitig Metallammoniak- und Doppelhalogenid. Diese Möglichkeit der Addition verschiedenartiger Moleküle an dieselbe Grundverbindung ergibt fast unübersehbare Kombinationsmöglichkeiten, die zum Teil zu äußerst interessanten Verbindungstypen führen.

Als erste Gruppe solcher durch Anlagerung heterogener Moleküle gebildeten Verbindungen seien zunächst diejenigen erwähnt, die sich durch gleichzeitige Anlagerung von Ammoniak oder Amin und Halogenid, Cyanid, Rhodanid oder Nitrit bilden. Hierzu gehören z. B. die folgenden:

$$\left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]R,\quad \left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_5\end{matrix}\right]R,\quad \left[Pt\begin{matrix}Py\\Cl_3\end{matrix}\right]R,\quad \left[Pt\begin{matrix}Py\\Cl_5\end{matrix}\right]R,\quad \left[Fe\begin{matrix}NH_3\\Cy_5\end{matrix}\right]R_3,$$

Digitized by Google

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]R,\quad \left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Co\,Cl_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]R,\quad \left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]R,\quad \left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Co\,C_2O_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]R,$$

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_3\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]R,\quad \left[\mathrm{Pt}\begin{matrix}NH_2R\\Cl_3\end{matrix}\right]R.$$

Diese Verbindungen, die alle Ammoniak in einem komplexen Säureradikal enthalten, verdienen darum besonders hervorgehoben zu werden, weil sie zeigen, daß die von Abegg und Bodländer ausgesprochene Ansicht, das Ammoniak könne sich nicht an der Bildung komplexer Säureradikale beteiligen, unrichtig ist. Die Zahl dieser Verbindungen läßt sich durch Wahl geeigneter Komponenten nach Belieben vermehren.

Addiert eine Verbindung erster Ordnung gleichzeitig Wasser und ein einfaches Salz, z. B. ein Halogenid, so bilden sich Verbindungen, die eine Mittelstellung zwischen den Hydraten und den komplexen Salzen einnehmen. Da nun die meisten Darstellungen anorganischer Verbindungen in wässeriger Lösung erfolgen, so erklärt sich die große Zahl der dieser Gruppe angehörigen Verbindungen. Als Beispiele seien die folgenden mitgeteilt:

$$\left[\begin{matrix}.O_2\\ VFl_3\\ OH_2\end{matrix}\right]Zn + 6\,H_2O,\quad \left[\begin{matrix}O_2\\ WFl_3\\ OH_2\end{matrix}\right](NH_4)_2,\quad \left[\begin{matrix}O_2\\ MoFl_3\\ OH_2\end{matrix}\right]K_2,$$

$$\left[\begin{matrix}O_2\\ MoFl_3\\ OH_2\end{matrix}\right]K,\quad \left[\begin{matrix}O_2\\ MoFl_3\\ OH_2\end{matrix}\right]NH_4,\quad \left[\mathrm{Mn}\begin{matrix}Fl_5\\OH_2\end{matrix}\right]K_2,\quad \left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}Fl_5\\OH_2\end{matrix}\right]K_2,$$

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}Cl_5\\OH_2\end{matrix}\right]R_2,\quad \left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}Cl_5\\OH_2\end{matrix}\right]K_2,\quad \left[\mathrm{Al}\begin{matrix}Cl_5\\OK_2\end{matrix}\right]K_2,\quad \left[\mathrm{Rh}\begin{matrix}Cl_5\\OH_2\end{matrix}\right]K_2,$$

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}Fl_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right](NH_4)_2,\quad \left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}Fl_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]K_2,\quad \left[\mathrm{Sn}\begin{matrix}Br_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right](NH_4)_2,$$

$$\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}Cy_5\\OH_2\end{matrix}\right]Na_3 + 5\,H_2O,\quad \text{usw.}$$

Sehr interessant sind ferner die durch gleichzeitige Anlagerung von Wasser und Halogenwasserstoffsäuren an Halogenide sich bildenden Verbindungen, die eine Mittelstellung zwischen Halogensäuren und Halogenoxysäuren einnehmen. Die Kenntnis von Verbindungen dieser Art verdanken wir den Untersuchungen von A. Miolati und Belluci, welche folgende Platin-

Digitized by Google

verbindungen, die zweibasische Säuren sind, beschrieben haben: $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Pt\cdot\!\begin{matrix}OH_2\\ClH\end{matrix}$ und $Cl_4Pt\cdot\!\begin{matrix}OH_2\\ClH\end{matrix}$.

Auch Carbide können sich gemeinschaftlich mit anderen Komponenten am Aufbau höherer Verbindungen beteiligen, wie folgende Beispiele zeigen:

$$\left[Fe\begin{matrix}Cy_5\\CO\end{matrix}\right]R_3,\quad \left[Pt\begin{matrix}CO\\Cl_3\end{matrix}\right]R,\quad \left[Pt\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_3\end{matrix}\right]R,\quad Pt_2\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_4\\(PCl_3)_2\end{matrix},\quad Cl_2Pt\cdot\!\begin{matrix}C_2H_4\\NH_3\end{matrix},$$

$$\left[Pt\begin{matrix}C_2H_4\\Br_3\end{matrix}\right]K+1H_2O,\quad \left[Pt\begin{matrix}C_3H_3\\Cl_3\end{matrix}\right]K+1H_2O,\quad \left[Pt\begin{matrix}C_5H_{10}\\Cl_3\end{matrix}\right]K+H_2O,$$

$$\left[Ir\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_3\end{matrix}\right]NH_4,\qquad \left[Ir\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_4\end{matrix}\right]R_2,\qquad Cy_2Ni\begin{matrix}NH_3\text{ [1]}\\C_6H_6\end{matrix},\qquad \left[Pt\begin{matrix}CO\\Br_3\end{matrix}\right]R,$$

$$\left[Pt\begin{matrix}CO\\J_3\end{matrix}\right]R,\qquad \left[Pt\begin{matrix}CO\\(SCN)_3\end{matrix}\right]R.$$

Endlich beobachtet man häufig, daß sich gleichzeitig verschiedene salzartige Verbindungen anlagern. Hierfür bieten die schönen, von K. A. Hofmann [2]) beschriebenen Verbindungen der Ferrocyangruppe ein bemerkenswertes Beispiel:

$$Cy_2Fe\begin{matrix}(CyNa)_3\\(NO_2Na)\end{matrix},\qquad Cy_2Fe\begin{matrix}(CyH)_3\\NO_2C_nH_{2n+1}\end{matrix},\qquad Cy_2Fe\begin{matrix}(CyNa)_3\\SO_3Na_2\end{matrix},$$

$$Cy_2Fe\begin{matrix}(CyNa)_4\\(AsO_3H_2Na)\end{matrix}.$$

Daß sich endlich auch drei oder vier Komponenten gleichzeitig anlagern können, wenn die Zahl der Nebenvalenzen in der Grundverbindung genügend groß ist, ergibt sich als notwendige Erweiterung der für die Verbindungen höherer Ordnung erkannten Bildungsverhältnisse. Doch sind Fälle dieser Art bis jetzt nur selten untersucht worden.

17. Schlußwort zum Kapitel der Anlagerungsverbindungen.

Die in den vorigen Abschnitten über die Anlagerungsverbindungen entwickelten Anschauungen ermöglichen es, eine außerordentlich große Zahl von Verbindungen von gemeinschaftlichem

[1]) K. A. Hofmann u. F. Küspert, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 206 (1892).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 167 (1896).

Digitized by Google

Gesichtspunkte aus zu betrachten, deren Beziehungen klar zu legen und sie systematisch zu ordnen. Ferner bieten sie uns die Möglichkeit, die zahlreichen, mit jeder Verbindungsgruppe variierenden und zum Teil sehr komplizierten Konstitutionsvorstellungen auszuschalten und durch einfachere Formulierungen zu ersetzen. Selbst wenn dies die einzigen Vorteile der neuen Anschauungen wären, so könnten wir befriedigt sein, denn die Möglichkeit, eine so große Zahl scheinbar heterogenster Verbindungen in ein einheitliches System einzuordnen, stellt einen nicht zu unterschätzenden Fortschritt dar.

B. Die Koordinationszahl.

Vergleicht man die Zusammensetzung der durch Anlagerung gebildeten Verbindungen höherer Ordnung, so erkennt man sehr bald, daß die Zahl der an den Zentralatomen zur Absättigung gelangenden Nebenvalenzen nicht unbeschränkt ist. Wie die Zahl der Hauptvalenzen der Elementaratome, so zeigt somit auch die Zahl der Nebenvalenzen einen Maximalwert.

Es stehen z. B. dem Eisen im Ferrocyanid im Maximum vier, im Ferricyanid drei, dem Platin im Platinchlorid zwei, dem Kobalt im Kobaltnitrit drei Nebenvalenzen zur Verfügung:

Die zum Teil große Zahl von Nebenvalenzen an scheinbar gesättigten Elementaratomen kann darum nicht besonders überraschen, weil kleine, zur Bildung von Nebenvalenzen erforderliche Affinitätsbeträge an den Atomen viel eher zur Verfügung stehen werden, als die zur Bildung von Hauptvalenzen notwendigen größeren Beträge. Aber es könnte der Einwand erhoben werden, daß sich dann eine Anzahl von Nebenvalenzen zu einer Hauptvalenz summieren sollten. Dem ist folgendes entgegen zu halten. Die Möglichkeit einer solchen Vereinigung von Nebenvalenzen ist zwar nicht ausgeschlossen, wird aber in der Regel darum nicht erfolgen, weil die Wirkungen der kleinen Affinitätsbeträge an bestimmte Teile der Atomoberfläche gebunden sein werden und deshalb eine Verschmelzung derselben zu einer Einheit (Hauptvalenz) auf einem begrenzten Abschnitte der Atom-

Digitized by Google

oberfläche nur selten möglich sein wird. Die Zahl der Nebenvalenzen ist aber, wie wir gesehen haben, doch auch nicht beliebig groß, und es stellt sich deshalb die Frage, welche Faktoren ihren Grenzwert bestimmen.

Zur Beantwortung dieser Frage müssen zunächst einige Vorfragen erledigt werden, in erster Linie diejenige nach den Bedingungen, unter denen die Absättigung von Valenzen erfolgen kann. Unsere Struktur- und Stereoformeln entsprechen ihrem Zwecke bekanntlich nur dann, wenn nichtionisierbare Radikale als direkt nebeneinander gelagert angenommen werden. Bei gewöhnlicher Valenzbindung haben wir uns somit die Atome in direkter Beziehung zueinander stehend vorzustellen, womit nicht ausgedrückt werden soll, daß die Atome unbeweglich aneinanderhaften, sondern nur, daß kein drittes Atom den Raum zwischen den beiden verbundenen ganz oder teilweise ausfüllen darf.

Atome, die in dieser Weise mit dem Zentralatom eines Moleküls verbunden sind, wollen wir, unabhängig davon, ob sie durch Haupt- oder Nebenvalenzen gekettet werden, als in der ersten Sphäre oder ersten Zone des Zentralatoms gelagert bezeichnen. Die in der ersten Sphäre befindlichen Atome können ihrerseits mit anderen Atomen verbunden sein, was jedoch, da sich letztere in bezug auf das Zentralatom in einer zweiten Zone befinden, für die folgenden Entwickelungen außer Betracht fällt. Es wirft sich nun die weitere Frage auf, wieviele Atome sich in dieser ersten Sphäre befinden können? Für die Zahl, die hierüber Aufschluß gibt, ist die Bezeichnung „Koordinationszahl" eingeführt worden, um auszudrücken, daß sie die Anzahl der Atome angibt, welche sich mit einem als Zentrum wirkenden Atom zu komplexen Radikalen koordinieren können.

Die Betrachtung der Verbindungen höherer Ordnung lehrt, daß die maximale Koordinationszahl ziemlich unabhängig von der Natur der mit dem Zentralatom verbundenen Elementaratome ist, wie folgende Beispiele zeigen können:

$$[Co(NO_6)_6]R_3, \quad [Co(CN)_6]R_3, \quad \left[Co\begin{matrix}Fl_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]K_2, \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]R;$$

$$[PtCl_6]R_2, \quad \left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_5\end{matrix}\right]R, \quad Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}, \quad \left[Pt\begin{matrix}Cl_2\\(CN)_4\end{matrix}\right]R_2, \quad \left[Pt\begin{matrix}Br_2\\(CN)_4\end{matrix}\right]R_2,$$

$$[Pt(SCN)_6]R_2, \quad \text{usw.}$$

Digitized by Google

Diese Tatsache führt zum Schluß, daß der Maximalwert der Koordinationszahl in der Hauptsache von dem in der ersten Sphäre zur Verfügung stehenden Raume abhängig ist, d. h. daß dieser Wert angibt, wieviele Atome in der ersten Sphäre eines Zentralatoms Raum finden können, unabhängig davon, durch welche Art von Kräften (Haupt- oder Nebenvalenzen) dieselben gekettet werden.

1. Bestimmung der Koordinationszahl.

Den Maximalwert der Koordinationszahl eines Elementaratoms kann man aus der Zusammensetzung seiner konstitutionell erkannten Verbindungen und zwar aus der maximalen Anzahl der mit ihm verbundenen Atome, Radikale und Gruppen ableiten. Hierzu haben sich bei verschiedenen Metallen die beständigen Metallammoniaksalze als geeignet erwiesen. Auch aus der Zusammensetzung anderer Verbindungen höherer Ordnung, z. B. derjenigen von Hydraten, Komplexsalzen usw. kann man die maximale Koordinationszahl, wenn auch nicht immer mit derselben Sicherheit wie aus den Metallammoniaksalzen, bestimmen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei der überwiegenden Anzahl von Elementen die maximale Koordinationszahl gleich sechs ist, wie folgende Beispiele, die als Ergänzung zu den oben zusammengestellten dienen können, ersehen lassen:

$[PtBr_6]R_2$, $[CrCy_6]R_3$, $[Cr(SCN)_6]R_3$, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]R_2$, $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cy_4\end{matrix}$,

$[IrCl_6]R_2$, $[FeCy_6]R_4$, $[FeCy_6]R_3$, $\left[Fe\begin{matrix}NO\\C_5\end{matrix}\right]R_2$, $[FeFl_6]R_3$,

$[Rb(NO_2)_6]R_3$, $[AlFl_6]R_3$, $[SiFl_6]R_2$, $\left[Ru\begin{matrix}NO\\Cl_5\end{matrix}\right]R_2$ usw.

2. Zahlenwerte der maximalen Koordinationszahl.

Eine für den Koordinationsbegriff wichtige Frage ist die, ob die maximale Koordinationszahl bei verschiedenen Elementen gleich oder verschieden ist. Daß letzteres der Fall sein muß, ergibt sich aus der Betrachtung der Verbindungen des Kohlenstoffs, denn die Konstitution der verschiedensten Verbindungen dieses Elementes zeigt, daß im Maximum vier Atome in direkter Bindung mit einem Kohlenstoffatom stehen können, so daß also die maximale Koor-

Digitized by Google

dinationszahl des Kohlenstoffs gleich vier ist. Beim Kohlenstoff haben somit Valenzzahl und maximale Koordinationszahl denselben Zahlenwert. Dies ist bei anderen Elementen nicht der Fall, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß durch dieses Zusammenfallen der beiden Zahlenwerte beim Kohlenstoff eine frühzeitigere Differenzierung der beiden Begriffe verhindert wurde. Wenn die Koordinationszahl des Kohlenstoffs gleich vier ist, so darf man auch noch bei anderen Elementen dieselbe Koordinationszahl erwarten, was in der Tat für die dem Kohlenstoff im periodischen System am nächsten stehenden Elemente zutrifft. Als positiveres Element schließt sich dem Kohlenstoff das Bor, als negativeres der Stickstoff an. Sowohl Bor als Stickstoff sind dreiwertig, wie aus ihren Wasserstoffverbindungen, BH_3 und NH_3, und ihren Chlorverbindungen, BCl_3 und NCl_3, hervorgeht. Besitzen sie nun die maximale Koordinationszahl vier, so müssen sie sich durch die Neigung zur Bildung komplexer Radikale (MR_4) auszeichnen, die, wenn R einwertige Gruppen sind, ebenfalls einwertig sein werden.

Damit stimmen die Tatsachen vollkommen überein, wie sich aus der Existenz der Borfluorwasserstoffsäure und der Ammoniumsalze ergibt:

Wir kommen somit zu folgenden Schlußfolgerungen: Die maximale Koordinationszahl und die Hauptvalenzzahl haben beim Kohlenstoff denselben Zahlenwert, was bei den meisten anderen Elementen nicht der Fall ist. Der Kohlenstoff und die ihm benachbarten Elemente zeigen die maximale Koordinationszahl vier, während die überwiegende Mehrzahl der anderen Elemente die maximale Koordinationszahl sechs haben.

Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß bei einzelnen Elementen der Wert der maximalen Koordinationszahl für bestimmte andere Elemente bis acht steigen kann, wenigstens wird dies für das Molybdän durch die Existenz einer Verbindung $(Mo\,Cy_8)K_4$, die auch in wässeriger Lösung beständig ist, angedeutet. Auch die Ammoniakadditionsprodukte der Erdalkalichloride: $CaCl_2(8\,NH_3)$[1]),

[1]) Rose, Pogg. Ann. 20, 165.

Digitized by Google

$SrCl_2(8NH_3)$[1]), $BaCl_2(8NH_3)$[2]), und der Zirkonium- und Thoriumchloride, $ZrCl_4(8NH_3)$[3]), $ThCl_4(8NH_3)$[4]), sind vielleicht in diesem Sinne zu deuten[5]).

Zur erschöpfenden Beurteilung des Begriffes der Koordinationszahl müssen wir noch die Frage zu beantworten suchen, ob zweiwertige Atome zwei Koordinationsstellen besetzen oder nur eine. Die Frage läßt sich durch Betrachtung der empirischen Zusammensetzung von komplexen Radikalen, bei deren Aufbau zweiwertige Atome beteiligt sind, beantworten. Würde ein zweiwertiges Atom zwei Koordinationsstellen beanspruchen, so müßten die den Radikalen MR_6 (R ein einwertiges Atom) entsprechenden Grenzradikale mit einem zweiwertigen Atom R′ nach der Formel $M\overset{R'}{R_4}$ zusammengesetzt sein, d. h. der Grenztypus eines komplexen Radikals, an dessen Bildung z. B. gleichzeitig Sauerstoff und Fluor beteiligt sind, müßte der Zusammensetzung $Me\overset{O}{Fl_4}$ entsprechen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie folgende Beispiele deutlich erkennen lassen:

$$[VFl_6]K_3, \quad \left[V\overset{O}{Fl_3}\right]K_2, \quad \left[V\overset{O}{Fl_3}\right](NH_4)_2, \quad \left[Mo\overset{O}{Fl_3}\right](NH_4)_2,$$

$$\left[Nb\overset{O}{Fl_3}\right](NH_4)_2, \quad \left[W\overset{O_2}{Fl_4}\right](NH_4)_2, \quad \left[Mo\overset{O_2}{Fl_4}\right](NH_4)_2,$$

$$\left[Nb\overset{O_2}{Fl_4}\right](NH_4)_3, \quad \left[V\overset{O_2}{Fl_4}\right](NH_4)_3, \quad \left[W\overset{O_3}{Fl_3}\right](NH_4)_3,$$

$$\left[Mo\overset{O_3}{Fl_3}\right](NH_4)_3.$$

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt vielmehr, daß auch zweiwertige Atome, z. B. Sauerstoff, an einem anderen Atome nur eine Koordinationsstelle besetzen. Dieselbe Folgerung

---

[1]) Rose, Pogg. Ann. **20**, 154.
[2]) Joannis, Compt. rend. **112**, 337.
[3]) Matthens, Journ. Am. Soc. **20**, 815 (1899).
[4]) Matthens, Journ. Am. Soc. **20**, 815 (1899).
[5]) Neuere Untersuchungen über diese Verbindungen haben jedoch gezeigt, daß sie teilweise Gemische von Metallamiden und Chlorammonium sind.

Digitized by Google

ergibt sich auch aus den Formeln der Grenztypen von Sauerstoff- und Sulfosalzen:

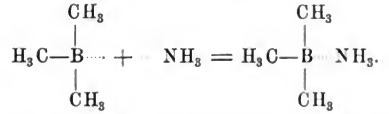
$$(JO_6)Ag_5 \quad \text{und} \quad (CeS_6)Ag_8 \quad \text{usw.}$$

Daß auch dreiwertige Elemente nur eine Koordinationsstelle besetzen, ergibt sich aus der Zusammensetzung der nitrilopentachloroosmiumsauren Salze[1]):

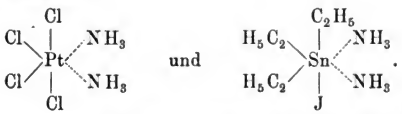
$$\left[Os\overset{N}{Cl_5}\right]R_2.$$

3. Koordinativ gesättigte und ungesättigte Verbindungstypen.

In bezug auf die Absättigung von Haupt- und Nebenvalenzen zeigen die Elementaratome ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten. Durch die Zahl der Hauptvalenzen wird die Anzahl der sich verbindenden einwertigen Gruppen und durch die Zahl der Nebenvalenzen die Anzahl der sich koordinierenden Moleküle bestimmt. Im Trimethylbor hat das Bor eine ungesättigte Nebenvalenz und vereinigt sich infolgedessen mit einem Molekül Ammoniak zu dem beständigen, schön kristallisierten Trimethylborammoniak:



Platinchlorid und Zinntriäthyljodid, deren Zentralatome je zwei freie Nebenvalenzen haben, verbinden sich mit zwei Molekülen Ammoniak zu:

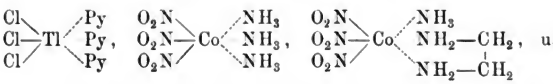


Im Thalliumchlorid, Kobaltnitrit usw. betätigen die Zentralatome drei Nebenvalenzen, und es addieren sich infolgedessen drei Moleküle Ammoniak oder Amin:

---

[1]) A. Werner u. K. Dinklage, Berl. Ber. 34, 2698 (1901).

Digitized by Google



Zahlreiche Verbindungen höherer Ordnung entsprechen jedoch den nach der maximalen Koordinationszahl zu erwartenden Formeln nicht, sondern enthalten weniger Gruppen in direkter Bindung mit dem Zentralatom. Dies kann aber bei der übereinstimmenden Natur von Haupt- und Nebenvalenzen nicht überraschen. Genau wie die Hauptvalenzen unter Umständen nur eine bestimmte Art von Radikalen ketten, so werden nämlich auch die Nebenvalenzen unter Umständen nur ganz bestimmte Moleküle binden können, so daß die Bildung von Additionsverbindungen mit anderen Radikalen nicht bis zur Maximalgrenze erfolgen wird. Es werden also in bezug auf die Nebenvalenzzahl ungesättigte Verbindungen entstehen. Daß die Absättigungsverhältnisse der Nebenvalenzen sehr großem Wechsel unterworfen sein werden, ist sowohl auf Grund der geringen Stärke der Nebenvalenzen als auch infolge der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der anlagerungsfähigen Radikale zu erwarten. In der Tat erweisen sich die Absättigungserscheinungen als so mannigfaltig, daß eine geordnete Übersicht über die in bezug auf die Nebenvalenzen unvollständig gesättigten, „koordinativ ungesättigten" Verbindungen noch gar nicht möglich, und infolgedessen auch der Begriff der „wechselnden Nebenvalenz" vorderhand noch nicht in feste Formen zu fassen ist. Die theoretische Betrachtung der Nebenvalenzverbindungen beschränkt sich deshalb vorderhand auf Verbindungen, deren Konstitution auf die Besetzung sämtlicher Koordinationsstellen hinweist, und es wird erst eingehenderer Untersuchungen bedürfen, um auch die zahlreichen Fragen klar zu legen, die sich auf koordinativ unvollständige Verbindungen beziehen.

Genau wie die Valenzzahl, so läßt somit auch die Koordinationszahl nur Maximal- oder Grenztypen der Verbindungsfähigkeit der Elemente voraussehen. Daß dies aber in viel größerem Umfange der Fall ist, als aus den bisherigen Entwickelungen zu ersehen, ergibt sich daraus, daß die Koordinationszahl auch die Zusammensetzung einer zweiten großen Gruppe von Verbindungen höherer Ordnung, nämlich der im nächsten Abschnitt behandelten Einlagerungsverbindungen, regelt.

Digitized by Google

C. Die Einlagerungsverbindungen.

1. Grundlegende Betrachtungen.

In Kohlenstoffverbindungen von der Formel CR_4 ist das Kohlenstoffatom, wie wir gesehen haben, koordinativ gesättigt, und dennoch lagert z. B. Jodmethyl, Ammoniak oder Amine unter direkter Kettung von Stickstoff an Kohlenstoff an. Da nun im Jodmethyl sämtliche Koordinationsstellen des Kohlenstoffs (vier) besetzt sind, so kann dies nur unter gleichzeitiger Verdrängung eines mit dem Kohlenstoff direkt verbundenen Atoms geschehen. Die Tatsachen zeigen, daß es das Jodatom ist, welches aus seiner Stellung verdrängt wird, was in der üblichen Formulierungsart folgendermaßen ausgedrückt wird:

$$H_3C.J + \underset{H_3}{N} = H_3C.\underset{H_3}{N}.J.$$

Die weitere, aus der Valenzlehre abgeleitete Vorstellung, der Stickstoff werde dabei fünfwertig und das Jod erfahre einen Bindungswechsel, indem es an den Stickstoff trete, ist jedoch eine Hypothese, für die keine Beweisgründe vorliegen und die wir schon darum als unrichtig bezeichnen müssen, weil die so gebildeten Verbindungen zur Klasse der durch Addition von Jodwasserstoff an Amine entstehenden Ammoniumsalze gehören, für die wir die Unhaltbarkeit der Formel mit fünfwertigem Stickstoff nachgewiesen haben.

Wir stellen deshalb dieser Hypothese eine neue Anschauung entgegen, die sich folgendermaßen ausdrücken läßt: Das Jodatom bleibt auch nach der Aufhebung seiner direkten Bindung mit dem Kohlenstoff valenzchemisch diesem zugehörig und das Stickstoffatom ist in den Additionsverbindungen durch eine Nebenvalenz an Kohlenstoff gebunden. Die Absättigung der Jodvalenz, die infolge der Besetzung sämtlicher Koordinationsstellen des Kohlenstoffs nicht mehr in der ersten Sphäre des Kohlenstoffs erfolgen kann, findet jetzt in einer außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Stellung statt. Den Vorgang können wir bildlich folgendermaßen darstellen:

$$H_3C.J + NH_3 = J(H_3C \cdots NH_3),$$

Digitized by Google

womit aber über die Stellung des Jodatoms nur ausgedrückt werden soll, daß es nicht mehr in direkter Bindung mit dem Kohlenstoffatom steht.

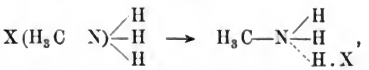
Das prinzipiell Neue in dieser Auffassungsweise ist somit die Annahme, daß eine Valenzabsättigung auch ohne direkte Nebeneinanderlagerung der sich bindenden Atome erfolgen kann, d. h. daß sie auch in einer zweiten Sphäre oder Zone möglich ist. Für die Richtigkeit dieser Annahme wird uns das Studium der Metallammoniake eine große Zahl unzweideutiger Beweise liefern. Da nun die Entfernung der durch Zwischenlagerung bestimmter Molekülkomponenten indirekt verketteten Atome notwendigerweise größer ist als bei direkter Bindung, so darf man erwarten, daß dieselben in ihren Reaktionsverhältnissen gewisse Eigentümlichkeiten zeigen werden. Über die Natur der zu erwartenden Eigentümlichkeiten erhält man Aufschluß durch Berücksichtigung der Tatsache, daß die Elemente mit größten Atomvolumen, deren Atomzentren somit nach der Vereinigung am weitesten voneinander entfernt sind, die Alkali- und Halogenelemente, ausgesprochene Ionenbildner sind. Man kann deshalb voraussehen, daß sich die indirekt gebundenen Gruppen durch größere gegenseitige Beweglichkeit und im besonderen durch die Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation auszeichnen werden. Die Tatsachen bestätigen diese Erwartung, so daß wir das Verhalten solcher indirekt gebundenen Säurereste auch folgendermaßen zusammenfassen können: Indirekt, d. h. in zweiter Zone gebundene Radikale zeigen ein ausgeprägtes elektrolytisches Dissoziationsvermögen.

Für die soeben entwickelte neue Vorstellung spricht sofort, daß sie sämtliche salzartige Verbindungen organischer Basen einheitlich zu erklären gestattet, wodurch die Notwendigkeit, an den Atomen der verschiedensten Metalloide Alkalivalenzen anzunehmen, verschwindet, wie folgende Formeln zeigen:

$X(H_3C\ NR_3)$, $X(H_3C\ PR_3)$, $X(H_3C\ AsR_3)$, $X(H_3C\ SR_2)$,
Ammonium- Phosphonium- Arsonium- Thionium-
verbindungen.

Es ist zu erwarten, daß solche Einlagerungsverbindungen in gewissen Fällen zur Umlagerung im Sinne folgender Gleichung neigen werden:

Digitized by Google



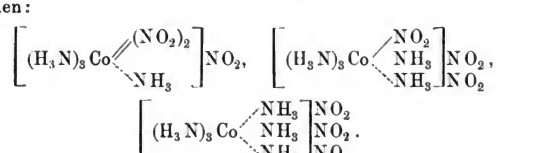
wodurch sie in die gewöhnlichen, durch Anlagerung gebildeten Ammoniumsalze übergehen. Bei quaternären Verbindungen ist ein solcher Übergang natürlich ausgeschlossen.

2. Theorie der durch Einlagerung gebildeten Metallammoniake.

Für die Kohlenstoffverbindungen haben wir soeben entwickelt, daß der Funktionswechsel des Jods bei der Anlagerung eines Amins an Jodmethyl darauf zurückzuführen sei, daß infolge der Besetzung sämtlicher Koordinationsstellen des Kohlenstoffs das Jodatom durch den Stickstoff des Amins in eine indirekte Bindung zum Kohlenstoff gedrängt werde. Ist diese Anschauung richtig, so muß ähnliches bei allen koordinativ gesättigten Verbindungen, also auch bei anorganischen eintreten. Dies trifft in der Tat zu, wie im folgenden gezeigt werden soll. Wir wählen hierzu die im vorigen Abschnitt besprochenen koordinativ gesättigten Verbindungen $(O_2N)_3Co(NH_3)_3$ und $Cl_4Pt(NH_3)_2$. Lassen wir auf $(H_3N)_3Co(NO_2)_3$ Ammoniak einwirken, so erhalten wir nacheinander folgende Verbindungen:

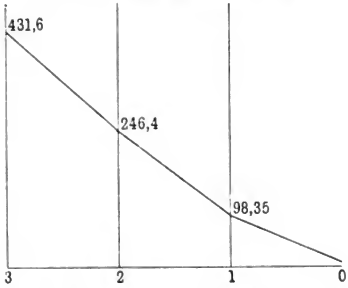
$$(H_3N)_3Co(NO_2)_3 + NH_3,\quad (H_3N)_3Co(NO_2)_3 + 2\,NH_3 \text{ und}$$
$$(H_3N)_3Co(NO_2)_3 + 3\,NH_3.$$

Jedes neu hinzukommende Ammoniakmolekül bewirkt aber nun, wie erwartet, den Funktionswechsel einer der in der ursprünglichen Verbindung $(H_3N)_3Co(NO_2)_3$ in undissoziierbarer Bindung enthaltenen NO_2-Gruppen, und das Verhalten der neuen Verbindungen kann deshalb, wenn wir die dissoziierbaren Säurereste außerhalb der Klammern schreiben, folgendermaßen ausgedrückt werden:



Das charakteristische Verhalten dieser durch „Einlagerung“ gebildeten Metallammoniake zeigt sich nicht nur in ihren rein chemischen Eigenschaften, sondern findet auch in der elektrolytischen Leitfähigkeit einen prägnanten Ausdruck.

Molekulare elektrische Leitfähigkeit bei 1000° Liter Verdünnung.



$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$	$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl$	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$
Luteokalt-chlorid	Xantho-kobaltchlorid	Croceokobalt-chlorid	Hexammin-kobaltnitrit

Mehr als drei Ammoniakmoleküle lagern sich nicht an, so daß also der Bildungsprozeß dieser Einlagerungsverbindungen abgeschlossen ist, wenn sämtliche sechs Koordinationsstellen durch Ammoniak besetzt sind. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch die koordinativ gesättigte Verbindung $(H_3N)_2PtCl_4$, die durch Ammoniakaufnahme folgende ammoniakreicheren Verbindungen gibt:

$$(H_3N)_2PtCl_4 + 1\,NH_3,\quad (H_3N)_2PtCl_4 + 2\,NH_3 \quad \text{und}$$
$$(H_3N)_2PtCl_4 + 4\,NH_3.$$

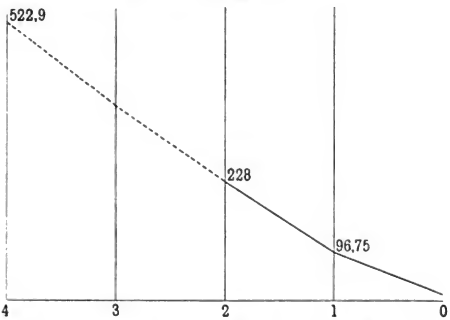
Entsprechend dem Mehrgehalt von einem, zwei und vier Ammoniakmolekülen verhalten sich in den neuen Verbindungen ein, zwei bzw. alle vier Chloratome als dissoziierbare Komponenten, was wir durch folgende Formeln zum Ausdruck bringen:

$$\left[(H_3N)_2Pt\begin{matrix}Cl_3\\NH_3\end{matrix}\right]Cl, \qquad \left[(H_3N)_2Pt\begin{matrix}Cl_2\\NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \quad \text{und}$$

Digitized by Google

$$\left[(H_3N)_2Pt\begin{matrix}NH_3\\NH_3\\NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}.$$

Auch hier gibt die elektrolytische Leitfähigkeit ein deutliches Bild des Verhaltens der Verbindungen:



$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ Chlorid der Base von Drechsel — $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_3$ (unbekannt) — $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$ Platindiammin-chlorid — $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Cl$ Platinimono-diamminchlorid — $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]$. Platiniammin-chlorid.

Da mehr Ammoniak nicht aufgenommen wird, so zeigt auch in diesem Falle die Koordinationszahl sechs die Grenze an, bis zu welcher eine direkte Bindung von Atomen an Platin möglich erscheint.

Die angeführten Verbindungen können als typische Beispiele für eine große Zahl von Verbindungen drei- und vierwertiger Elemente gelten, deren Zusammensetzung und Verhalten sich in folgenden allgemeinen Formeln zusammenfassen lassen.

a) Von dreiwertigen Elementen:

$$[Me(NH_3)_6]X_3,\quad \left[Me\begin{matrix}X\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2,\quad \left[Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X,\quad \left[Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right].$$

b) Von vierwertigen Elementen:

$$[Me(NH_3)_6]X_4,\quad \left[Me\begin{matrix}X\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_3,\quad \left[Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2,\quad \left[Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X,$$
$$\left[Me\begin{matrix}X_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right].$$

Digitized by Google

Diesen Typenformeln kommt für die Systematik der Metallammoniake eine große Bedeutung zu, die wir durch Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungsreihen hervorheben wollen.

a) Typus $[Me(NH_3)_6]X_n$, Hexamminsalze.

Alle Verbindungen dieser Gruppe enthalten ein positives komplexes Radikal, welches aus einem Metallatom und sechs Ammoniakmolekülen besteht. Die Valenz dieses komplexen Radikals ist die gleiche wie die des Zentralatoms, denn da die Ammoniakmoleküle durch Nebenvalenzen an das letztere gekettet sind, so wird am Hauptvalenzzustande desselben nichts geändert. Man kennt bis jetzt Hexamminsalze mit vierwertigem, dreiwertigem und zweiwertigem Metallatom, und weil die am frühesten untersuchten Hexamminkobaltsalze gelb gefärbt sind und deshalb Luteoverbindungen genannt wurden, so bedient man sich auch oft der Bezeichnung Luteosalze, als Sammelbegriff für die ganze Klasse.

Zweckentsprechender wird man die Verbindungen als Hexamminmetallsalze bezeichnen.

α) Hexamminsalze vierwertiger Metalle.

Genauer untersucht ist bis jetzt nur die vom vierwertigen Platin sich ableitende Reihe $[Pt(NH_3)_6]X_4$, deren Salze sich durch große Beständigkeit auszeichnen. Ferner wurden beschrieben: $[Si(NH_3)_6]Cl_4$ und $[Sn(NH_3)_6]J_4$.

β) Hexamminsalze dreiwertiger Metalle.

Hier ist die Zahl der bekannten Verbindungsreihen sehr groß, weil durch teilweisen oder vollständigen Ersatz von Ammoniak durch Amine abgeleitete Hexamminsalze dargestellt werden konnten:

a) Kobalt: $[Co(NH_3)_6]X_3$, $\left[Co\left(N\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right)_6\right]X_3$, $[Co\,en_3]X_3$ [1]),

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\en_2\end{matrix}\right]X_3$, $[Co\,pn_3]X_3$ [2]), $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\pn_2\end{matrix}\right]X_3$.

b) Chrom: $[Cr(NH_3)_6]X_3$, $[Cr\,en_3]X_3$, $[Cr\,pn_3]X_3$.

c) Rhodium: $[Rh(NH_3)_6]X_3$.

---

[1]) en bedeutet Äthylendiamin.

[2]) pn bedeutet Propylendiamin.

Digitized by Google

d) Iridium: $[Ir(NH_3)_6]X_3$.

e) Eisen: $[Fe(Phn)_3]X_3$ [1]), $[Fe(Dpy.)]X_3$ [2]).

f) Wismuth: $[Bi(NH_2NHC_6H_5)_6]X_3$.

γ) Hexamminsalze zweiwertiger Metalle.

Auch die Salze zweiwertiger Metalle haben die Eigenschaft, bis zu sechs Ammoniak- oder Aminmoleküle aufzunehmen. Diese Hexamminsalze, im besonderen diejenigen mit Ammoniak, sind aber in der Regel weniger beständig als diejenigen höherwertiger Metalle, und deshalb ist auch ihre Untersuchung weniger vollständig. Immerhin kennt man auch von dieser Gruppe eine ganze Anzahl, die in wässeriger Lösung vollständig beständig sind. Über die bekanntesten Verbindungsreihen orientiert folgende Übersicht:

$[Ni(NH_3)_6]X_2$, $[Ni(NH_2OH)_6]_2$, $[Ni(NH_2.NH_2)_3]X_2$, $[NiDyp_3]X_2$, $[NiPhn_3]X_2$, $[Nipn_3]X_2$, $[Nien_3]X_2$, $[Zn\,en_3]X_2$, $[Cd(NH_3)_6]X_2$, $[Cd\,en_3]X_2$, $[Cd\,py_6]X_2$, $[Cu(NH_3)_6]X_2$, $[Cu\,en_3]X_2$, $[Cu\,py_6]Br_2$, $[Co(NH_3)_6]X_2$, $[Co\,en_3]X_2$, $[Co\,Dpy_3]X_2$, $[Co\,Phn_3]X_2$.

Eine Zusammenstellung sämtlicher Hexamminsalzreihen hat P. Pfeiffer [3]) mitgeteilt.

b) Typus $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X_n$, Acidopentamminsalze.

Den im vorhergehenden betrachteten Verbindungen $Me(NH_3)_6X_n$ schließen sich solche der Formel $Me(NH_3)_5X_n$ an, welche aus den ersteren durch Verlust von einem Molekül Ammoniak entstehen, wie z. B.:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 = NH_3 + \left(Cr\overset{Cl}{[NH_3]_5}\right)Cl_2,$$

sich aber auch auf andere Weise bilden können. Für unsere Betrachtungen ist die Tatsache von Wichtigkeit, daß diese nur fünf Ammoniakmoleküle enthaltenden Verbindungen einen negativen Säurerest in undissoziierbarer Bindung enthalten.

---

[1]) Phn bedeutet Phenanthrolin.

[2]) Dpy. bedeutet α-Dipyridyl.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 279 (1900).

Digitized by Google

Während sich also z. B. im Hexamminkobaltchlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, alle drei Chloratome als Ionen verhalten und als solche durch Silbernitrat in der Kälte sofort als Chlorsilber ausgefällt werden, ist dies in dem durch Verlust eines Ammoniakmoleküls daraus entstehenden Chloropurpureochlorid, $\left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$, nicht mehr der Fall. In diesem verhalten sich nur noch zwei Chloratome als Ionen, d. h. es werden nur zwei Chloratome durch Silbernitrat in der Kälte ausgefällt, während das dritte sich ähnlich verhält wie organisch gebundenes Chlor, z. B. wie Chlor in Chloräthan.

Dieser Unterschied im Verhalten der Säurereste ist äußerst charakteristisch und läßt sich in den meisten Fällen sehr scharf nachweisen, weil die in demselben Molekül enthaltenen, funktionell verschiedenen Säureradikale ganz verschiedene Reaktionsfähigkeit zeigen.

Für die Unterscheidung der Funktionen von Säureresten können noch folgende Reaktionen dienen: a) Die als Ionen wirkenden Säurereste setzen sich mit Natriumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorür um, während die nicht als Ionen wirkenden Säurereste diese Reaktion nicht zeigen, z. B.:

$$\left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2 + H_2PtCl_6 = \left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]PtCl_6 + 2\,HCl.$$

b) Die in ionogener Bindung befindlichen Chloratome werden durch konzentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte als Salzsäure ausgeschieden, während die anderen unverändert bleiben.

Verbindungen $\left[Me\begin{matrix}X\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_n$ kennt man bis jetzt nur bei dreiwertigen Elementen genauer, und da die Farbe der zuerst eingehend untersuchten Chloropentamminkobaltsalze eine violettrote ist, so werden sie auch unter der allgemeinen Bezeichnung Purpureosalze zusammengefaßt. Nach ihrer Zusammensetzung wird man sie Acidopentamminsalze nennen. Man kennt z. B. folgende Verbindungsreihen:

a) Kobalt: $\left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Co\begin{matrix}Br\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Co\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Co\begin{matrix}NCS\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, $\left[\begin{matrix}Cl\\CoNH_3\\en_2\end{matrix}\right]X_2$.

Digitized by Google

b) Chrom: $\left[Cr^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Cr^{Br}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Cr^{J}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Cr^{NO_2}_{(NH_3)_5}\right]X_2$.

c) Rhodium: $\left[Rh^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Rh^{Br}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Rh^{J}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Rh^{NO_2}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Rh^{NO_3}_{(NH_3)_5}\right]X_2$.

d) Iridium[1]: $\left[Ir^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Ir^{Br}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Ir^{J}_{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Ir^{NO_3}_{(NH_3)_5}\right]X_2$.

c) Typus $\left[Me^{X_2}_{(NH_3)_4}\right]X_n$, Diacidotetramminsalze.

Durch Austritt eines Moleküls Ammoniak aus den Pentamminsalzen entstehen Tetramminsalze, in denen zwei einwertige Säurereste in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen und infolgedessen in der Kälte eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit aufweisen. Wenn das zentrale Metallatom zweiwertig ist, so müssen die Verbindungen folgender Konstitution entsprechen: $Me^{X_2}_{(NH_3)_4}$, d. h. sie enthalten keinen ionisierbaren Säurerest mehr und werden infolgedessen Nichtleiter sein. Man kennt bis jetzt nur wenige Beispiele dieser Art, trotzdem zahlreiche Verbindungen von der allgemeinen Formel $MeX_2 + 4\,NH_3$ bekannt sind. Den Grund dieser anormalen Erscheinung werden wir im Kapitel über Tautomerie kennen lernen.

Ist das Metallatom dreiwertig, so wird ein Säurerest in ionogener Bindung stehen, und ist es vierwertig, so werden zwei Säurereste dissoziierbar sein. Für die beiden Fälle erhalten wir folgende Formeln:

$$\left[Me^{X_2}_{(NH_3)_4}\right]X \quad \text{und} \quad \left[Me^{X_2}_{(NH_3)_4}\right]X_2.$$

Die Zahl der auf diese Typenformeln zurückführbaren Verbindungsreihen ist sehr groß, wie folgende Übersicht lehrt.

---

[1]) W. Palmaer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 320 bis 386 (1895).

Digitized by Google

1. Verbindungsreihen der Formel $\left[Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$:

a) Kobalt: $\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$, $\left[Co\begin{matrix}Br_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$, $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$, $\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right]X$, $\left[Co\begin{matrix}Br_2\\en_2\end{matrix}\right]X$, $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right]X$, $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_2\\en_2\end{matrix}\right]X$.

b) Chrom: $\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$, $\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_2\\en_2\end{matrix}\right]X$, $\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right]X$.

c) Rhodium: $\left[Rh\begin{matrix}Cl_2\\Py_4\end{matrix}\right]X$.

d) Iridium [1]: $\left[Ir\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$.

2. Verbindungsreihen der Formel $\left[Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$:

a) Platin: $\left[Pt\begin{matrix}(OH)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Pt\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Pt\begin{matrix}Br_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Pt\begin{matrix}J_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Pt\begin{matrix}(NO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Pt\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X_2$.

d) Typus $\left[Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_n$, Triacidotriamminsalze.

Tritt aus den Diacidotetramminsalzen noch ein Ammoniakmolekül aus, so kann, wenn das Metall zweiwertig ist, kein Funktionswechsel von Säureresten mehr eintreten, weil in den Verbindungen $\left[Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]$ kein Säurerest mehr in indirekter Bindung mit dem Zentralatom steht. Es wird infolgedessen ein koordinativ ungesättigter Rest $Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_3\end{matrix}$ zurückbleiben, an den sich ein Molekül irgend einer Verbindung wird anlagern können, wie dies früher für die Bildung der Anlagerungsverbindungen entwickelt wurde.

---

[1]) W. Palmaer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 211 (1896).

Digitized by Google

Ist das Zentralatom dreiwertig, so wird beim Austritt eines Ammoniakmoleküls aus den Diacidotetramminsalzen auch der letzte Säurerest seinen ionogenen Charakter verlieren und es werden koordinativ gesättigte Anlagerungsverbindungen, $Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}$, entstehen. Hierfür kennt man z. B. folgende Beispiele:

a) Kobalt: $Co\begin{matrix}Cl_3\\(NH_3)_3\end{matrix}$, $Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}$, $Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\en\\NH_3\end{matrix}$

b) Chrom: $Cr\begin{matrix}Cl_3\\Py_3\end{matrix}$.

Triamminsalze mit vierwertigen Zentralatomen werden noch einen Säurerest in ionogener Bindung enthalten und folgender Formel entsprechen: $\left[Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$.

Hierher gehören die Chloro- und Bromoplatinimonodiamminsalze: $\left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$ und $\left[Pt\begin{matrix}Br_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$.

e) Diamminsalze.

Bindet ein zwei- oder ein dreiwertiges Zentralatom nur noch zwei Ammoniakmoleküle, so bleiben folgende koordinativ ungesättigten Reste zurück: $>Me\begin{matrix}X_2\\(NH_3)_2\end{matrix}$ und $—Me\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_2\end{matrix}$, die sich durch Anlagerung von Molekülen der verschiedensten Art zu koordinativ gesättigten Verbindungen ergänzen können. Ist das Zentralatom vierwertig, so werden die Diamminsalze keinen ionisierbaren Säurerest mehr enthalten, d. h. sie werden sich in Wasser, sofern sie unzersetzt löslich sind, ohne elektrolytische Dissoziation auflösen. Verbindungen dieser Art sind die Platinammine:

$(H_3N)_2PtCl_4$, $(H_3N)_2PtBr_4$, $(H_3N)_2PtJ_4$, $(H_3N)_2Pt(NO_3)_4$.

f) Monamminsalze.

Einlagerungsverbindungen mit einem Molekül Ammoniak könnten Salze sechswertiger Metalle bilden: $\left[Me\begin{matrix}X_5\\NH_3\end{matrix}\right]X$; solche sind aber bis jetzt nicht bekannt.

Digitized by Google

3. Nomenklatur der Einlagerungsverbindungen.

Um die zahlreichen, durch Einlagerung gebildeten Verbindungen in einheitlicher Weise zu benennen, erscheint es zweckentsprechend, in der von mir früher vorgeschlagenen Weise[1]) vorzugehen. Als allgemeine Regeln für die Benennung der betreffenden Verbindungen kommen folgende in Betracht:

1. Bezeichnungen, die sich aus der Farbe der Verbindungen ableiten, sind auszuschließen.

2. Die Namen werden durch Aneinanderreihen der Namen der Komponenten gebildet.

3. Die Namen der Atome bzw. Atomgruppen, die mit dem Metallatom zu einem komplexen Radikal gehören, werden bei der Benennung vor den Namen des Metallatoms gestellt. Die Namen der Säurereste werden zuerst, daran anschließend diejenigen der dem Ammoniak ähnlich wirkenden Gruppen und direkt vor den Namen des Metallatoms die Anzahl der Ammoniakmoleküle geschrieben.

4. Das Ammoniakmolekül wird mit Ammin (entsprechend der angenommenen Schreibweise) bezeichnet, zum Unterschied von dem organischen Amin. Das Wasser erhält nach dem Vorschlag von Palmaer die Bezeichnung aquo.

5. Alle diejenigen Radikale, welche nicht zum komplexen Radikal gehören, werden nach dem Namen des Metallatoms genannt.

Als Beispiele für die Namenbildung seien die folgenden angeführt:

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, Hexamminchrominitrat,

$\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}Co\,en_2\right]Br_2$, Chloronitritodiäthylendiamminkobaltibromid.

$\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl_3$, Diaquotetramminkobaltichlorid.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 21 (1897).

Digitized by Google

4. Übergangsreihen zwischen koordinativ gesättigten Metallammoniaken und Doppelsalzen.

Überblicken wir die durch Addition von sechs, fünf, vier usw. Ammoniakmolekülen an Metallsalze zwei-, drei- und vierwertiger Metalle entstehenden Verbindungstypen und koordinativ ungesättigten Reste, so ergibt sich folgendes Bild:

Zweiwertiges Zentralatom: $[Me(NH_3)_6]X_2$, $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X$,

$Me\overset{X_2}{(NH_3)_4}$, $Me\overset{X_2}{(NH_3)_3}$, $>Me\overset{X_2}{(NH_3)_2}$, $\gg Me\overset{X_2}{(NH_3)}$, $\gg MeX_2$.

Dreiwertiges Zentralatom: $[Me(NH_3)_6]X_3$, $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X_2$,

$\left[Me\overset{X_2}{(NH_3)_4}\right]X$, $Me\overset{X_3}{(NH_3)_3}$, $\cdots Me\overset{X_3}{(NH_3)_2}$, $>Me\overset{X_3}{NH_3}$, $\gg MeX_3$.

Vierwertiges Zentralatom: $[Me(NH_3)_6]X_4$, $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X_4$,

$\left[Me\overset{X_2}{(NH_3)_4}\right]X_2$, $\left[Me\overset{X_3}{(NH_3)_3}\right]X$, $Me\overset{X_4}{(NH_3)_2}$, $\cdots Me\overset{X_4}{NH_3}$, $>MeX_4$.

Sämtliche koordinativ ungesättigten Reste obiger Reihen können nun durch Vereinigung mit einer den unbesetzten Koordinationsstellen entsprechenden Anzahl von Molekülen in koordinativ gesättigte Verbindungen übergehen. Sind die sich mit den ungesättigten Resten verbindenden Moleküle Salze derjenigen Säure, die schon mit dem Metallatom verbunden ist, so haben wir beistehende Verbindungstypen zu erwarten:

Zweiwertiges Zentralatom:

$[(H_3N)_3MeX_3]R$, $[(H_3N)_2MeX_4]R_2$, $[(H_3N)MeX_5]R_3$, $[MeX_6]R_4$.

Dreiwertiges Zentralatom:

$[(H_3N)_2MeX_4]R$, $[(H_3N).MeX_5]R_2$, $[MeX_6]R_3$.

Vierwertiges Zentralatom:

$[(H_3N)MeX_5]R$, $[MeX_6]R_2$,

und unsere obigen Reihen gestalten sich folgendermaßen:

Digitized by Google

a) bei zweiwertigen Elementen: $[Me(NH_3)_6]X_2$, $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X$, $\left[Me\overset{X_2}{(NH_3)_4}\right]$, $\left[Me\overset{X_3}{(NH_3)_3}\right]R$, $\left[Me\overset{X_4}{(NH_3)_2}\right]R_2$, $\left[Me\overset{X_5}{NH_3}\right]R_3$, $[MeX_6]R_4$;

b) bei dreiwertigen Elementen: $[Me(NH_3)_6]X_3$, $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X_2$, $\left[Me\overset{X_2}{(NH_3)_4}\right]X$, $\left[Me\overset{X_3}{(NH_3)_3}\right]$, $\left[Me\overset{X_4}{(NH_3)_2}\right]R$, $\left[Me\overset{X_5}{NH_3}\right]R_2$, $[MeX_6]R_3$;

c) bei vierwertigen Elementen: $[Me(NH_3)_6]X_4$, $\left[Me\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X_3$, $\left[Me\overset{X_2}{(NH_3)_4}\right]X_2$, $\left[Me\overset{X_3}{(NH_3)_3}\right]X$, $\left[Me\overset{X_4}{(NH_3)_2}\right]$, $\left[Me\overset{X_5}{NH_3}\right]R$, $[MeX_6]R$.

Beispiele, die den soeben entwickelten Formeln entsprechen sind im besonderen bei drei- und vierwertigen Elementen aufgefunden worden, so z. B. beim Kobalt und beim Platin:

a) Kobalt:

$[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$, $\left[Co\overset{NO_2}{(NH_3)_5}\right](NO_3)_2$, $\left[Co\overset{(NO_2)_2}{(NH_3)_4}\right]NO_2$, $Co\overset{(NO_2)_3}{(NH_3)_3}$, $\left[Co\overset{(NO_2)_4}{(NH_3)_2}\right]R$, $\left[Co\overset{(NO_2)_5}{(NH_3)}\right]R_2$ (unbekannt), $[Co(NO_2)_6]R_3$.

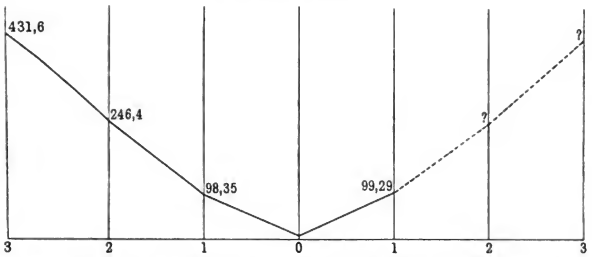
b) Platin:

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $\left[Pt\overset{Cl}{(NH_3)_5}\right]Cl_3$ (unbekannt), $\left[Pt\overset{Cl_2}{(NH_3)_4}\right]Cl_2$, $\left[Pt\overset{Cl_3}{(NH_3)_3}\right]Cl$, $\left[Pt\overset{Cl_4}{(NH_3)_2}\right]$, $\left[Pt\overset{Cl_5}{NH_3}\right]R$, $[PtCl_6]R_2$.

Das chemische und elektrochemische Verhalten der diesen Typenformeln entsprechenden Verbindungen findet durch graphische Darstellung ihrer molekularen Leitfähigkeiten einen recht prägnanten Ausdruck:

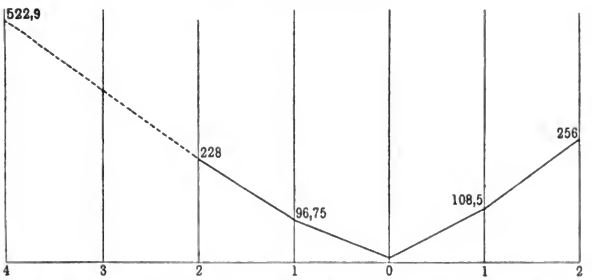
Digitized by Google

a) Kobaltreihe.



$Co(NH_3)_6]Cl_3$	$\left[Co\begin{smallmatrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]Cl_2$	$\left[Co\begin{smallmatrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{smallmatrix}\right]Cl$	$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{smallmatrix}\right]$	$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]K$	$\left[Co\begin{smallmatrix}NH_3\\(NO_2)_5\end{smallmatrix}\right]K_2$	$[Co(NO_2)_6]K_3$
Luteokobalt-chlorid	Xanthokobalt-chlorid	Croceokobalt-chlorid	Triammin-kobaltnitrit	Erdmannsches Salz	(unbekannt)	Kalium-kobaltnitrit

b) Platinireihe.



$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_3$	$\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl_2$	$\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]Cl$	$\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{smallmatrix}\right]$	$\left[Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]K$	$[PtCl_6]K_2$
Chlorid der Base von Drechsel	(unbekannt)	Platinidiammin-chlorid	Platinimono-diamminchlorid	Platiniammin-chlorid	zweites Salz von Cossa	Kalium-platinchlorid

Damit haben wir die Existenz von Verbindungen nachgewiesen, die einen innigen Zusammenhang zwischen Metallammoniaken und Doppelsalzen oder Komplexsalzen herstellen und die Aufstellung von Übergangsreihen zwischen den ammoniakreichsten Metallammoniaken und den Grenztypen der Doppelsalze ermöglichen.

Digitized by Google

Diese Übergangsreihen verbinden Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen höherer Ordnung und sind, wie die immer wiederkehrende Zahl von sechs mit dem Zentralatom verbundenen Gruppen zeigt, auf die konstante Koordinationszahl des Zentralatoms, welche die Übereinstimmung in der Zusammensetzung der komplexen Radikale bedingt, zurückzuführen. Der aus der Betrachtung der Anlagerungsverbindungen abgeleitete Begriff der Koordinationszahl erlangt somit dadurch eine viel umfassendere Bedeutung, daß er auch die Zusammensetzung der komplexen Radikale der Einlagerungsverbindungen regelt.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die in den Formeln der komplexen Radikale mit X bezeichneten Säurereste nicht unbedingt gleich sein müssen, sondern auch chemisch verschieden sein können, und daß diese Möglichkeit auch wieder eine fast unübersehbare Mannigfaltigkeit von Kombinationen abzuleiten gestattet. Prinzipiell neue Gesichtspunkte ergeben sich dadurch nicht; die betreffenden Verbindungen lassen sich vielmehr ohne weiteres auf die allgemeinen Grundtypen zurückführen und deshalb auch in einfacher Weise systematisch ordnen. Folgende Zusammenstellung enthält hierher gehörige Verbindungen:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\end{matrix}\mathrm{Co(NH_3)_4}\right]\mathrm{X}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{NCS}\\ \mathrm{O_2N}\end{matrix}\mathrm{Co(NH_3)_4}\right]\mathrm{X}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NCS}\end{matrix}\mathrm{Co\,en_2}\right]\mathrm{X},$$

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{O_2N}\end{matrix}\mathrm{Co\,en_2}\right]\mathrm{X}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{NCS}\\ \mathrm{O_2N}\end{matrix}\mathrm{Co\,en_2}\right]\mathrm{X}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2},$$

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{I}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2},$$

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{O_3N}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_4)_4}\right]\mathrm{X_2}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{O_3N}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{O_3N}\end{matrix}\mathrm{Pt(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2},$$

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{ON}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\mathrm{Ru(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{ON}\\ \mathrm{O_3N}\end{matrix}\mathrm{Ru(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2}, \qquad \left[\begin{matrix}\mathrm{ON}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\mathrm{Ru(NH_3)_4}\right]\mathrm{X_2};$$

$$(\mathrm{H_3N})_3\,\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ (\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}, \qquad \left[(\mathrm{H_3N})_2\,\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}\right]\mathrm{R}, \qquad (\mathrm{H_3N})_2\,\mathrm{Pt}\begin{matrix}(\mathrm{OH})_2\\ (\mathrm{NO_3})_2\end{matrix},$$

$$(\mathrm{H_3N})_2\,\mathrm{Pt}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NO_3})_2\end{matrix}, \qquad (\mathrm{H_3N})_2\,\mathrm{Pt}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_3}\\ (\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}, \qquad (\mathrm{H_3N})_2\,\mathrm{Pt}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}.$$

Etwas verschiedene, aber leicht zu deutende Verhältnisse stellen sich ein, wenn die zum komplexen Radikal gehörigen Säurereste X mehrwertig sind. Darauf mag noch kurz eingetreten

Digitized by Google

werden. Nach unseren früheren Entwickelungen besetzt jedes Atom, unabhängig von seiner Wertigkeit, immer nur eine Koordinationsstelle. Verschieden von diesen mehrwertigen Atomen werden sich jedoch mehrwertige, aus mehreren Atomen bestehende Radikale verhalten, wie z. B. der Oxalsäurerest, der Kohlensäurerest, der Sulfatrest usw. In diesen Radikalen kommen nämlich die Valenzen an verschiedenen Atomen, also räumlich voneinander getrennt, zur Absättigung, und infolgedessen werden solche Radikale mehr Koordinationsstellen besetzen können. Dies trifft für CO_3 und C_2O_4 in den Carbonatotetrammin- und den Oxalatotetramminkobaltiaken zu, die strukturchemisch folgendermaßen zu schreiben sind:

$$\left[OC\begin{matrix}O\cdot\\O\cdot\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}CO_2\cdot\\CO_2\cdot\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X.$$

In bezug auf Konstitution und chemisches Verhalten schließen sich solche Verbindungen vollständig den Diacidotetramminsalzen, $[X_2Co(NH_3)_4]X$, an.

Wie aber beim Eintritt von Ammoniak in Diacidotetramminsalze ein Säurerest in indirekte Bindung zum Kobalt tritt:

$$X\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\right] + NH_3 = X\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}NH_3\\X\end{matrix}\right]X,$$

so wird durch den Eintritt eines Ammoniakmoleküls in ein Carbonatotetramminsalz eine der direkten Valenzabsättigungen des Carbonatrestes in eine indirekte verwandelt werden:

$$X\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CO\right] + NH_3 = X\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}(NH_3)-O\\O\text{——}CO\end{matrix}\right].$$

In der neuentstandenen Verbindung wird der mehrwertige Säurerest, der durch eine Valenz in direkter Bindung mit dem Kobaltatom steht, ebensowenig dissoziationsfähig sein wie in den Carbonatotetramminsalzen, wird aber am Zentralatom nur eine Koordinationsstelle besetzen. Das Resultat unserer Entwickelungen läßt sich also dahin zusammenfassen, daß mehrwertige, aus mehreren Atomen bestehende Säurereste eine oder auch mehrere Koordinationsstellen besetzen können.

Digitized by Google

Beispiele, in denen ein mehrwertiger Säurerest nur eine Koordinationsstelle einnimmt, liegen in folgenden Verbindungsreihen vor:

$$\left[Co\begin{matrix}SO_4\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X,\quad \left[Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X,\quad \left[Co\begin{matrix}C_2O_4\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X,\quad \left[\begin{matrix}HO\\O_4S\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right]X,$$

$$\left[\begin{matrix}Br\\O_4S\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right]X,\quad \left[\begin{matrix}Br\\O_3C\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right]X,\quad \left[\begin{matrix}O_3N\\O_3C\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right]X,$$

$$\left[\begin{matrix}O_3N\\O_4P\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right].$$

Dagegen besetzt der mehrwertige Säurerest in nachstehenden Verbindungsreihen zwei Koordinationsstellen:

$$[O_3C.Co(NH_3)_4]X,\quad [C_2O_4.Co(NH_3)_4]X,\quad [C_2O_4Coen_2]X,$$
$$[O_4S.Pt(NH_3)_4]X_2,\ \text{usw.}$$

Daß auch mehrere mehrwertige Säurereste in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen können, ist nach dem vorhergehenden ohne weiteres verständlich. Ist die Valenz des Zentralatoms kleiner als die Summe der Wertigkeiten der Säurereste, so entstehen dann komplexe Säureradikale, wie z. B. in den Disulfitotetramminkobaltsalzen:

$$\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}\right]R\ ^{1}).$$

5. Theorie der durch Einlagerung gebildeten Hydrate.

a) Aquometallammoniaksalze.

Bei der Bildung von Anlagerungsverbindungen verhalten sich, wie wir gesehen haben, Wasser und Ammoniak gleich. Es ist deshalb zu erwarten, daß dies auch bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen der Fall sein wird. Der Nachweis für dieses analoge Verhalten läßt sich erbringen, wenn man von einer koordinativ gesättigten Anlagerungsverbindung ausgeht und an diese Wasser addiert. Hierzu eignet sich z. B. die Verbindung $(H_3N)_3CoCl_3$, von der folgende beiden Hydrate bekannt sind:

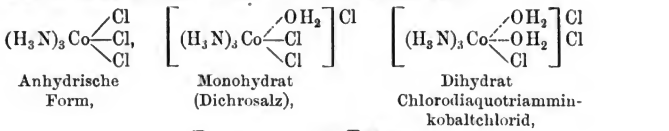
$$\left[Co\begin{matrix}Cl_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right] + 1\,H_2O \text{ und } \left[Co\begin{matrix}Cl_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right] + 2\,H_2O.$$

[1]) K. A. Hofmann und S. Reinsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 389 (1898); A. Werner und H. Grüger, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 412 (1898).

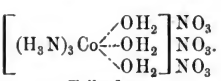
Digitized by Google

Ferner existiert ein Trihydrat: $(H_3N)_3Co(NO_3)_3 + 3H_2O$, welches man sich aus dem unbekannten Trihydrat, $(H_3N)_3CoCl_3 + 3H_2O$, durch Substitution der Chloratome durch NO_3-Gruppen entstanden denken kann.

Während nun die Nichtdissoziierbarkeit der drei Chloratome von Verbindung $(H_3N)_3CoCl_3$, die beim Auflösen in Wasser sofort in Hydrate übergeht, nur aus Analogieschlüssen abzuleiten ist, gibt das chemische Verhalten der wasserhaltigen Verbindungen eindeutigen Aufschluß über die Funktion der Säurereste. Beim Monohydrat zeigen elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Reaktionen, daß nur ein Chloratom ionogenen Charakter hat; das Dihydrat enthält zwei Chloratome in dissoziierbarem, eines in undissoziierbarem Zustande und in der Verbindung $[(H_3N)_3Co(NO_3)_3] + 3H_2O$ besitzen alle drei Säurereste ionogenen Charakter. Dadurch wird bewiesen, daß durch den Zutritt eines jeden Wassermoleküls der Funktionswechsel eines Säurerestes bedingt wird, was in nachstehender Weise formuliert werden kann:



Anhydrische Form, Monohydrat (Dichrosalz), Dihydrat Chlorodiaquotriamminkobaltchlorid,



Trihydrat Triaquotriamminkobaltnitrat.

Daß den Wassermolekülen in der Tat die Fähigkeit zukommt, durch Zwischenlagerung den Bindungswechsel von Säureresten zu veranlassen, läßt sich noch an zahlreichen anderen Beispielen nachweisen. Von der Verbindung $Cl[(H_3N)_4CoCl_2]$ kennt man z. B. zwei Hydrate:

$Cl[(H_3N)_4CoCl_2] + 1H_2O$ und $Cl[(H_3N)_4CoCl_2] + 2H_2O$.

Während nun die ursprüngliche Verbindung nur ein ionogenes Chloratom enthält, sind im Monohydrat deren zwei und im Dihydrat deren drei vorhanden, so daß die Verbindungen konstitutionell folgendermaßen zu schreiben sind:

$$\left[ClCo\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl_2 \quad \text{und} \quad \left[Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl_3.$$

Digitized by Google

Tritt aus den Hydraten das Wasser wieder aus, so verursacht jedes austretende Wassermolekül den umgekehrten Funktionswechsel, also den Übergang eines Säurerestes aus dem ionogenen in den nichtionogenen Zustand. Den besprochenen Beispielen schließen sich in ihrem Verhalten die folgenden Verbindungen an:

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \left[\begin{matrix}\mathrm{NO_2}\\\mathrm{CoOH_2}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right]\mathrm{X_2},$$

$$\left[\mathrm{Rh}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \left[\begin{matrix}\mathrm{Br}\\\mathrm{CoOH_2}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right]\mathrm{X_3}\ \text{usw.}$$

Zum Schluß sei noch auf zwei Hydrate mit vier Molekülen Wasser hingewiesen. Dieselben entsprechen den Formeln [1]) $(\mathrm{H_3N})_2\mathrm{CrCl_3} + 4\,\mathrm{H_2O}$ und $(\mathrm{H_3N})_2\mathrm{CrBr_3} + 4\,\mathrm{H_2O}$, und durch Verlust von zwei Molekülen Wasser gehen zwei der drei dissoziierbaren Säurereste in nichtionogene Bindung über:

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_4\\(\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Cl_3} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O} + \left[(\mathrm{H_3N})_2\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\(\mathrm{OH_2})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Cl},$$

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_4\\(\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Br_3} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O} + \left[(\mathrm{H_3N})_2\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Br_2}\\(\mathrm{OH_2})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Br}.$$

Das Mitgeteilte beweist, daß das Wasser zur Bildung von Einlagerungsverbindungen in derselben Weise befähigt ist wie Ammoniak. Stellen wir die einzelnen Beispiele nach fallendem Ammoniak- und steigendem Wassergehalt zusammen, so ergibt sich eine Reihe, die von den ammoniakreichsten Metallamoniaken zu immer wasserreicheren Verbindungen führt, in denen das Wasser das Ammoniak funktionell vertritt:

$$[\mathrm{Co(NH_3)_6}]\mathrm{X_3},\quad \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_3\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},$$

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_4\\(\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right]\mathrm{X_3},\quad \underset{\text{(unbekannt)}}{\left[\mathrm{Me}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_5\\(\mathrm{NH_3})\end{matrix}\right]\mathrm{X_3}};$$

$$[\mathrm{ClCo(NH_3)_5}]\mathrm{X_2},\quad \left[\mathrm{Cl.Co}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right]\mathrm{X_2},\quad \left[\mathrm{ClCo}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{X_2};$$

$$[\mathrm{Cl_2Co(NH_3)_4}]\mathrm{X},\quad \left[\mathrm{Cl_2Co}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}\right]\mathrm{X},\quad \left[\mathrm{Cl_2Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\(\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right]\mathrm{X}.$$

---

[1]) A. Werner u. J. Klien, Berl. Ber. **34**, 277 (1901).

Digitized by Google

Daß der Ersatz von Ammoniak durch Wasser auch bei Metallammoniaken zweiwertiger Elemente in gleicher Weise möglich ist, ergibt sich aus folgenden Nickelverbindungen:

$$[Ni(NH_3)_6]Br_2,\quad \left[Ni^{(OH_2)_2}_{en_2}\right]Br_2,\quad \left[Ni^{(OH_2)_3}_{(NH_3)_3}\right]SO_3,$$
$$\left[Ni^{(OH_2)_4}_{en}\right]SO_4,\quad \left[Ni^{(OH_2)_5}_{Py}\right]Cl_2.$$

b) Die Hydrate.

Da, wie soeben nachgewiesen wurde, in den Metallammoniaken über die Hälfte des Ammoniaks durch Wasser ersetzt werden kann, so ist vorauszusehen, daß sich der Substitutionsvorgang bis zum Ersatz sämtlichen Ammoniaks durch Wasser wird ausdehnen können, so daß als Schlußglieder obiger Reihen Verbindungen $Me(OH_2)_6X_3$ und $Me(OH_2)_6X_2$ zu erwarten sind.

Diese nur Wasser im komplexen Radikal enthaltenden Endglieder der Substitution stimmen nun in ihrer Zusammensetzung mit derjenigen der Hydrate einer großen Zahl von Metallsalzen überein, wie beistehende Übersicht zeigt:

$[Ni(OH_2)_6]Cl_2$, $[Ni(OH_2)_6]J_2$, $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Ni(OH_2)_6](ClO_3)_2$, $[Ni(OH_2)_6](BrO_3)_2$, $[Ni(OH_2)_6](JO_3)_2$ usw.

$[Co(OH_2)_6]Cl_2$, $[Co(OH_2)_6](ClO_3)_2$, $[Co(OH_2)_6](BrO_3)_2$, $[Co(OH_2)_6]S_2O_3$, $[Co(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Co(OH_2)_6]SeO_4$ usw.

$[Zn(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Zn(OH_2)_6](ClO_3)_2$, $[Zn(OH_2)_6](BrO_3)_2$, $[Zn(OH_2)_6](JO_3)_2$, $[Zn(OH_2)_6]SiFl_6$, $[Zn(OH_2)_6]SeO_4$ usw.

$[Mg(OH_2)_6]Cl_2$, $[Mg(OH_2)_6]Br_2$, $[Mg(OH_2)_6](BrO_3)_2$, $[Mg(OH_2)_6](ClO_3)_2$, $[Mg(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Mg(OH_2)_6]SeO_4$ usw.

$[Ca(OH_2)_6]Cl_2$, $[Ca(OH_2)_6](JO_3)_2$, $Sr(OH_2)_6Cl_2$, $[Sr(OH_2)_6]Br_2$, $[Sr(OH_2)_6]J_2$, $[Sr(OH_2)_6](JO_3)_2$ usw.

$[Fe(OH_3)_6]Cl_3$, $[Al(OH_2)_6]Cl_3$, $[Al(OH_2)_6]Br_3$, $[Al(OH_2)_6]J_3$, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ usw.

Ferner ist hervorzuheben, daß diese Hexahydrate sehr oft die wasserreichsten der betreffenden Metallsalze sind. Wir kommen deshalb zum Schluß, daß die Koordinationszahl vielfach auch die Grenztypen der Einlagerungshydrate abzuleiten gestattet, indem sie die Maximalzahl der Wassermoleküle angibt, die sich bei der Hydratbildung mit einem Metallatom zu einem komplexen

Digitized by Google

Radikal verbinden können. Die Hexahydrate der Metallsalze sind hiernach Analoga der Hexamminmetallsalze und deshalb als Hexaaquometallsalze zu bezeichnen. Ist dies aber der Fall, so muß sich in den wasserärmeren Hydraten ein Teil der Säurereste in nichtionogener Bindung befinden. Die experimentelle Bestätigung dieser Folgerung stößt auf große Schwierigkeiten. Da nämlich zu solchen Untersuchungen wässerige Lösungen verwendet werden müssen, in denen wasserärmere Hydrate meist sehr rasch in wasserreichere übergehen, so läßt sich das Verhalten der niederen Hydrate nur selten bestimmen. Trotz dieser Schwierigkeiten konnte die Richtigkeit unserer obigen Folgerung in folgenden Fällen nachgewiesen werden.

Im blauen Hexahydrat des Chromchlorids: $CrCl_3 + 6H_2O$, befinden sich alle drei Chloratome in ionogenem Zustande; es entspricht somit der Formel $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$. Durch Verlust zweier Wassermoleküle geht es in ein grünes Hydrat, $CrCl_3 + 4H_2O$, über, welches in wässeriger Lösung nur langsam in das blaue Hexahydrat zurückverwandelt wird. Deshalb kann man in diesem Falle zeigen, daß beim Übergang des blauen in das grüne Hydrat zwei Chloratome ihren ionogenen Charakter verlieren, denn aus frisch bereiteten Lösungen des grünen Hydrats wird durch Silbernitrat nur ein Drittel des Chlors ausgefällt und der niedrige Wert der elektrolytischen Leitfähigkeit solcher Lösungen bestätigt, daß nur ein Chloratom als selbständiges Ion vorhanden ist. Ähnliche Unterschiede zeigen die entsprechenden Hydrate des Chrombromids, und es ist zu erwarten, daß der Nachweis solcher Unterschiede auch bei den Hydraten anderer Metallsalze möglich sein wird.

c) Hydrate mit Doppelwassermolekülen.

Sämtliche bekannten Metallammoniake, wenige unsichere Fälle ausgenommen, finden durch die Koordinationsformeln eine zweckentsprechende Erklärung. Dagegen gibt es eine große Anzahl von Hydraten, die sich durch die gewöhnlichen Koordinationsformeln nicht darstellen lassen, weil sie einen wesentlich höheren Wassergehalt zeigen, als diese voraussehen lassen. So findet man, daß die wasserreichsten Hydrate gewisser Metallsalze nicht 6, sondern 12 Mol. Wasser enthalten, so z. B. die Alaune: $Me^{III}(SO_4)_2R^I + 12H_2O$. Da Kalium- und Ammoniumsalze selten wasserhaltig sind und dann höchstens 1 oder 2 Mol. Wasser auf ein Kalium-

Digitized by Google

atom oder Ammoniumradikal enthalten, so muß das Auftreten von zweimal sechs Wassermolekülen in den Alaunen einen neuen Fall von Hydratbildung darstellen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß auch in anderen Fällen Hydrate bestehen, die genau zweimal so viel Wassermoleküle als die einfachen Hydrate, im Maximum also 12 Mol., enthalten. Dies zeigt sich z. B. in folgenden Fällen:

$[Mg(OH_2)_{12}]PtCl_6$, $[Mn(OH_2)_{12}]PtCl_6$, $[Ca(OH_2)_{12}]PtBr_6$, $[Mg(OH_2)_{12}]PtBr_6$, $[Mn(OH_2)_{12}]PtBr_6$, $[Co(OH_2)_{12}]PtBr_6$, $[Zn(OH_2)_{12}]PtBr_6$, $[Ca(OH_2)_{12}]PtJ_6$, $[Mg(OH_2)_{12}](AuCl_4)_2$, $[Zn(OH_2)_{12}](AuCl_4)_2$, $[Mn(OH_2)_{12}](AuCl_4)_2$.

Vergegenwärtigen wir uns nun die Tatsache, daß das Wasser in flüssigem Zustande zum großen Teil aus Doppelmolekülen besteht, so liegt es nahe, anzunehmen, daß es sich auch als $(H_2O)_2$ an der Bildung von Hydraten beteiligen kann. Hiernach sind die oben erwähnten wasserreicheren Hydrate auf die Anlagerung von Wasserdoppelmolekülen an Zentralatome zurückzuführen und konstitutionell folgendermaßen zu schreiben:

$[Al(H_4O_2)_6]SO_4R$, $[Mg(H_4O_2)_6]PtCl_6$, $[Ca(H_4O_2)_6]PtBr_6$, $[Mn(H_4O_2)_6](AuCl_4)_2$ usw.

Diese Annahme ermöglicht es somit, auch die Konstitution der wasserreichsten Hydrate durch Koordinationsformeln wiederzugeben. In welcher Weise aber die von den Grenztypen mit sechs Doppelwassermolekülen derivierenden, wasserärmeren Hydrate entstehen, ob durch Austritt einzelner Doppelwassermoleküle oder durch Abgabe einzelner Wassermoleküle aus den Wasserdoppelmolekülen, ist eine Frage, für deren Lösung noch keine Untersuchungsmethoden zur Verfügung stehen. An eine Systematik der Hydrate mit Doppelwassermolekülen ist infolgedessen vorderhand nicht zu denken.

d) Hydrate mit verschieden gebundenen Wassermolekülen.

Nicht nur aus den schon entwickelten, sondern auch noch aus anderen Gründen bietet die Chemie der Hydrate ein weniger einfaches Bild als die Chemie der Metallammoniake. Es gibt nämlich Hydrate, in denen höchst wahrscheinlich nur ein Teil des

Digitized by Google

Wassers an das Metallatom, ein anderer Teil aber an den Säurerest gebunden ist. Dies scheint z. B. bei den Sulfaten der Vitriolreihe der Fall zu sein, die bekanntlich nicht wie die anderen Salze der betreffenden Metalle mit 6, sondern mit 7 Mol. Wasser kristallisieren.

Da nämlich nicht einzusehen ist, warum in den Sulfaten das Metallatom 7 Mol. Wasser, in den anderen Salzen aber nur 6 binden sollte, so erscheint es wahrscheinlich, daß das siebente Wassermolekül der Sulfate am Sulfatrest gebunden ist. Diese Auffassung findet eine Stütze in der Möglichkeit, den Schwefelsäurerest durch Einführung von Metallen oder Radikalen, deren Sulfate wasserfrei kristallisieren, so zu verändern, daß ihm die Bindefähigkeit für das siebente Wassermolekül abgeht. Führen wir nämlich Kalium und Ammonium, deren Sulfate wasserfrei sind, in die mit 7 Mol. Wasser kristallisierenden Sulfate ein, so erhalten wir die bekannte Doppelsulfatreihe der Formel $Me(SO_4R)_2 + 6H_2O$ mit 6 Mol. Kristallwasser:

Einfache Sulfate: $[Ni(OH_2)_6]SO_4 . H_2O$, $[Co(OH_2)_6]SO_4 . H_2O$, $[Mg(OH_2)_6]SO_4 . H_2O$, $[Fe(OH_2)_6]SO_4 . H_2O$.

Doppelsulfate: $[Ni(OH_2)_6]\cdot{}^{SO_4R}_{SO_4R}$, $[Co(OH_2)_6]\cdot{}^{SO_4R}_{SO_4R}$, $[Mg(OH_2)_6]\cdot{}^{SO_4R}_{SO_4R}$, $[Fe(OH_2)_6]\cdot{}^{SO_4R}_{SO_4R}$.

Auch andere Beobachtungen weisen auf eine verschiedene Bindung des siebenten Wassermoleküls hin, so z. B. diejenige, daß die Dissoziationsspannungen der Sulfate von Magnesium, Nickel und Kobalt eine schwächere Bindung des siebenten Wassermoleküls ergeben. Schließlich spricht für unsere Ansicht auch die Tatsache, daß bei einer ganzen Reihe anderer, ebenfalls mit 7 Mol. Wasser kristallisierender Salze derselben Metalle das siebente Wassermolekül zum Säureradikal gehört.

Genau denselben Unterschied in der Zusammensetzung wie zwischen Sulfaten und anderen Salzen der zweiwertigen Metalle:

$$CoCl_2 + 6H_2O, \quad ZnCl_2 + 6H_2O, \quad NiCl_2 + 6H_2O,$$
$$MnCl_2 + 6H_2O, \quad CuCl_2 + 4H_2O;$$
$$CoSO_4 + 7H_2O, \quad ZnSO_4 + 7H_2O, \quad NiSO_4 + 7H_2O,$$
$$MnSO_4 + 7H_2O, \quad CuSO_4 + 5H_2O$$

beobachtet man nämlich auch bei folgenden Salzen:

Digitized by Google

1. Salze mit 6 Mol. Wasser:

$Zn.(SiFl_6) + 6H_2O$, $Zn.(SnFl_6) + 6H_2O$, $Zn.(SnCl_6) + 6H_2O$,
$Zn.(TiFl_6) + 6H_2O$, $Zn(ZrFl_6) + 6H_2O$, $Zn\left(Nb\begin{smallmatrix}O\\Fl_5\end{smallmatrix}\right) + 6H_2O$,
$Zn\left(Mo\begin{smallmatrix}O\\Fl_5\end{smallmatrix}\right) + 6H_2O$; $Zn\left(Mo\begin{smallmatrix}O_2\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 6H_2O$; $Cd(SnFl_6) + 6H_2O$,
$Mg(SiFl_6) + 6H_2O$, $Mg(SnFl_6) + 6H_2O$, $Mg(SnCl_6) + 6H_2O$,
$Mg(SiFl_6) + 6H_2O$; $Mn(SiFl_6) + 6H_2O$, $Mn(SnFl_6) + 6H_2O$,
$Mn(SnCl_6) + 6H_2O$, $Mn(TiFl_6) + 6H_2O$, $Co(SiFl_6) + 6H_2O$,
$Co(SnCl_6) + 6H_2O$, $Co\left(Mo\begin{smallmatrix}O_2\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 6H_2O$, $Ni(SiFl_4) + 6H_2O$,
$Ni(SnFl_6) + 6H_2O$, $Ni(SnCl_6) + 6H_2O$, $Ni(ZrFl_6) + 6H_2O$,
$Ni\left(Mo\begin{smallmatrix}O_2\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 6H_2O$.

2. Salze mit 7 Mol. Wasser:

$Co(CrFl_5) + 7H_2O$; $Co(VFl_5) + 7H_2O$, $Co\left(V\begin{smallmatrix}O\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 7H_2O$,
$Ni(CrFl_5) + 7H_2O$, $Ni(VFl_5) + 7H_2O$, $Ni\left(V\begin{smallmatrix}O\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 7H_2O$,
$Zn(VFl_5) + 7H_2O$, $Zn\left(V\begin{smallmatrix}O_2\\Fl_3\end{smallmatrix}\right) + 7H_2O$, $Zn\left(V\begin{smallmatrix}O\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 7H_2O$,
$Cd(VFl_5) + 7H_2O$, $Cd\left(V\begin{smallmatrix}O\\Fl_4\end{smallmatrix}\right) + 7H_2O$.

Da nun die Zusammensetzung der den Salzen mit 7 Mol. Wasser entsprechenden Ammonium- und Kaliumsalze, die 1 Mol. Wasser enthalten:

$$\left[V\begin{smallmatrix}Fl_5\\OH_2\end{smallmatrix}\right](NH_4)_2, \quad \left[Cr\begin{smallmatrix}Fl_5\\OH_2\end{smallmatrix}\right]K_2, \quad \left[\begin{smallmatrix}O_2\\VFl_3\\OH_2\end{smallmatrix}\right](NH_4)_2$$

darauf hinweist, daß ihre Säureradikale 1 Mol. Wasser enthalten, womit auch übereinstimmt, daß sich deren Formeln dann zum koordinativ gesättigten Typus (MA_6) ergänzen, so sind die oben zusammengestellten Verbindungen mit sieben Wasser folgendermaßen zu schreiben:

$[Co(OH_2)_6]\left[Cr\begin{smallmatrix}OH_2\\Fl_5\end{smallmatrix}\right]$, $[Co(OH_2)_6]\left[V\begin{smallmatrix}OH_2\\Fl_5\end{smallmatrix}\right]$, $[Co(OH_2)_6]\left[\begin{smallmatrix}OH_2\\VO\\Fl_4\end{smallmatrix}\right]$,

Digitized by Google

$$[Ni(OH_2)_6]\left[Cr\begin{matrix}OH_2\\Fl_5\end{matrix}\right],\quad [Ni(OH_2)_6]\left[V\begin{matrix}OH_2\\Fl_5\end{matrix}\right],\quad [Ni(OH_2)_6]\left[\begin{matrix}OH_2\\VO\\Fl_4\end{matrix}\right],$$

$$[Zn(OH_2)_6]\left[V\begin{matrix}OH_2\\Fl_5\end{matrix}\right],\quad [Zn(OH_2)_6]\left[\begin{matrix}OH_2\\VO_2\\Fl_3\end{matrix}\right],\quad [Zn(OH_2)_6]\left[\begin{matrix}OH_2\\VO\\Fl_4\end{matrix}\right],$$

$$[Cd(OH_2)_6]\left[V\begin{matrix}OH_2\\Fl_5\end{matrix}\right],\quad [Cd(OH_2)_6]\left[\begin{matrix}OH_2\\VO\\Fl_4\end{matrix}\right],$$

was mit der für die Sulfate vorgeschlagenen Verteilung der sieben Wassermoleküle auf Metallatom und Säurerest vollkommen übereinstimmt.

Aus unseren Betrachtungen ziehen wir somit den Schluß, daß bei der Diskussion der Konstitution der Hydrate die Verteilung der Wassermoleküle auf die basischen und sauren Bestandteile der Salzmoleküle nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Noch sei hinzugefügt, daß N. S. Kurnakow, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, zu demselben Ergebnis gelangt ist. Da nämlich die Hydratisierung bei verschiedenen Elementen, z. B. beim Kupfer, Kobalt, Nickel, eine Farbenänderung der Salze bedingt, so kann man vielfach aus der Farbe der Komplexsalze bestimmen, ob sich das Wasser am Aufbau des komplexen Säureradikals beteiligt oder nicht. So ergibt sich z. B. aus der rotbraunen Farbe des Lithiumtrichlorocuproits, daß sämtliches Wasser mit dem Lithium verbunden ist, während im blauen Kaliumtetrachlorocuproit das Wasser mit dem Kupfer in Bindung stehen muß:

$$\underset{\text{rotbraun}}{[CuCl_3][Li(OH_2)_3]},\qquad \underset{\text{blau}}{\left[Cu\begin{matrix}(OH_2)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]K_2}.$$

6. Über Verbindungen, die durch Einlagerung von Oxyden, Halogeniden usw. entstehen.

Wir haben gesehen, daß sich nicht nur Wasser und Ammoniak, sondern allgemein Oxyde, Halogenide, Nitride usw. am Aufbau von Anlagerungsverbindungen beteiligen können. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß dies auch für die Einlagerungsverbindungen der Fall sein wird.

Digitized by Google

Daß sich die verschiedensten Oxyde bei der Entstehung von Einlagerungsverbindungen beteiligen können, wird für die organischen Oxyde durch die Existenz von Verbindungen der folgenden Art bewiesen.

a) Alkoholverbindungen:

$LiCl + 4\,C_2H_5OH$, $MgCl_2 + 6\,CH_3OH$, $MgCl_2 + 6\,C_2H_5OH$, $Mg(NO_3)_2 + 6\,C_2H_5OH$, $CaCl_2 + 4\,C_2H_5OH$, $MnCl_2 + 3\,C_2H_5OH$, $2\,CoCl_2 + 5\,C_2H_5OH$ [1]), $DiCl_3 + 3\,C_2H_5OH$, $LaCl_3 + 2\,C_2H_5OH$ [2]).

b) Esterverbindungen [3]):

$MgJ_2 + 6\,C_2H_3O_2.CH_3$, $MgJ_2 + 6\,C_2H_3O.C_2H_5$, $MgJ_2 + 6\,C_2H_3O_2.C_3H_7$, $MgJ_2 + 6\,C_2H_3O_2.C_4H_9$ (iso), $MgJ_2 + 6\,C_2H_3O_2.C_5H_{11}$ (iso).

c) Harnstoffverbindungen:

$[Ca(OCN_2H_4)_6](NO_3)_2$, $[Mg(OCN_2H_4)_4](NO_3)_2$

und die von Sell [4]) entdeckten, von D. Kalkmann und mir [5]) eingehend untersuchten Hexaharnstoffchromisalze:

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]X_3.$$

Auch durch anorganische Oxyde kann das Wasser in den Hydraten vertreten werden, wie z. B. folgende von A. Mailhe [6]) dargestellte Verbindungsreihe zeigt:

$$\left[Zn\begin{matrix}(OH_2)_3\\(OCu)_3\end{matrix}\right](NO_3)_2, \quad \left[Ni\begin{matrix}(OH_2)_3\\(OCu)_3\end{matrix}\right](NO_3)_2, \quad \left[Cd\begin{matrix}(OH_2)_5\\OCu\end{matrix}\right](NO_3)_2,$$

$$\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_3\\(OCu)_3\end{matrix}\right](NO_3)_2, \quad \left[Mn\begin{matrix}(OH_2)_3\\(OCu)_3\end{matrix}\right](NO_3)_2.$$

Bei den Sulfaten der zweiwertigen Metalle bestehen ähnliche, wenn auch weniger einfach zusammengesetzte Verbindungen.

Für die Möglichkeit der Substitution des Hydratwassers der Metallsalze durch Halogenwasserstoffe liegen zahlreiche Beweise vor. So haben z. B. R. F. Weinland und seine Schüler eine große

[1]) F. Bourion, Compt. rend. **134**, 555 (1902).
[2]) R. J. Meyer u. M. Koss, Berl. Ber. **35**, 2622 (1902).
[3]) B. N. Mentschutkin, Chemiker-Zeitg. **29**, 788 (1905).
[4]) Jahresber. f. d. Fortschritte der Chemie 1882, S. 382.
[5]) Ann. **322**, 302 (1902).
[6]) Compt. rend. **134** (233), (1902).

Digitized by Google

Zahl von Salzen der Alkalielemente und des Ammoniums mit sog. Kristallfluorwasserstoff dargestellt und E. Böhm[1]) hat Schwermetallfluoride, die gleichzeitig Wasser und Fluorwasserstoff enthalten, gewonnen:

$Hg_2Fl_2 . 4\,H_2O . 4\,HFl$ $\quad$ $NiFl_2 . 6\,H_2O . 5\,HFl$
$CuFl_2 . 5\,H_2O . 5\,HFl$ $\quad$ $CoFl_2 . 6\,H_2O . 5\,HFl.$

Von Ch. Baskerville[2]) sind die folgenden, dem bekannten Hydrat des Cadmiumsulfats: $(CdSO_4)_3 + 8\,H_2O$, entsprechenden chlorwasserstoffhaltigen Verbindungen:

$$3\,CdSO_4 + 4\,H_2O + 4\,HCl \quad \text{und} \quad 3\,CdSO_4 + 8\,HCl$$

erhalten worden.

Auf Grund dieser Tatsachen ist zu erwarten, daß auch Metallhalogenide, Rhodanide, Cyanide usw., Wasser oder Ammoniak in den Einlagerungsverbindungen werden ersetzen können. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Existenz folgender Verbindungen zeigt:

$\left[\begin{matrix}SCNAg\\Co(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_3)_3$, $\quad$ $\left[\begin{matrix}AgNCS\\O_2N\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl\,NO_3$,

$\left[\begin{matrix}KO_2N\\O_2N\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](NO_3)_2$, $\quad$ $\left[\begin{matrix}CsCl\\CsCl\end{matrix}Cr(OH_2)_4\right]Cl_3$,

$\begin{matrix}AgCl\\Cl\end{matrix}Co(NH_3)_4SO_4$, $\quad$ $\left[\begin{matrix}AgCl\\Cl\end{matrix}Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4$,

$$\left[\begin{matrix}HCl\\Cl\end{matrix}Coen_2\right]Cl_2 + 2\,H_2O \text{ usw.}$$

Viele dieser Substanzen entstehen dadurch, daß sich neue Komponenten an koordinativ gesättigte Verbindungen anlagern, z. B.:

$$\left[Co\begin{matrix}NCS\\(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_3)_2 + RNO_3 = \left[Co\begin{matrix}NCS.R\\(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_3)_3.$$

Diese neuen Verbindungen werden, wenn das R von dem an das Zentralatom geketteten Säurerest in wässeriger Lösung nicht abdissoziiert, auch in wässeriger Lösung vollkommen beständig sein, was z. B. beim Silbersalz,

$$\left[Co\begin{matrix}NCSAg\\(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_3)_3,$$

zutrifft, aus dessen Lösung mit Salzsäure kein Chlorsilber ausfällt. Hat jedoch das R die Fähigkeit, zu dissoziieren, so wird

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 326.
[2]) Journ. of Americ. Chem. Soc. **23**, 894 (1902).

Digitized by Google

das komplexe Molekül in wässeriger Lösung in die einzelnen Komponenten zerfallen, z. B. in folgender Weise:

$$(O_3N)_2\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}NO_2K\\NO_2\end{matrix}\right] \rightarrow$$
$$\rightarrow \left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right](NO_3)_2 + \overset{+}{K} + \overline{N}O_3,$$

und die betreffenden Substanzen verhalten sich dann wie lockere Additionsprodukte an koordinativ gesättigte Einlagerungsverbindungen. Die Zusammensetzung der soeben charakterisierten Verbindungen widerspricht scheinbar der Koordinationshypothese und ist deshalb häufig als Argument gegen dieselbe benutzt worden. Denken wir uns nämlich z. B. in der Grenzformel $(MeA_6)X_3$ sämtliche A durch Halogenidmoleküle ersetzt, so gelangen wir zu einer Verbindung $[Me(XR)_6]X_3$, in der 3 Mol. XR mehr enthalten sind, als der Grenztypus $X_3Me(XR)_3$ der Anlagerungsverbindungen erwarten läßt. In Wirklichkeit gehören aber diese Verbindungen nicht zur Klasse der Anlagerungsverbindungen, sondern zu derjenigen der Einlagerungsverbindungen und dadurch erklärt sich der scheinbare Widerspruch.

Verbindungen der besprochenen Art können sich von allen möglichen Einlagerungsverbindungen ableiten, im besonderen auch von den Hydraten. Über die Mannigfaltigkeit der vorauszusehenden Verbindungen möge folgende Übersicht der von den Hydraten dreiwertiger Metallsalze sich ableitenden Typen orientieren:

$$[M(OH_2)_6]X_3,\quad \left[M\begin{matrix}XR\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]X_3,\quad \left[M\begin{matrix}(XR)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]X_3,\quad \left[M\begin{matrix}(XR)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]X_3,$$
$$\left[M\begin{matrix}(XR)_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]X_3,\quad \left[M\begin{matrix}(XR)_5\\OH_2\end{matrix}\right]X_3,\quad [M(XR)_6]X_3.$$

$$\left[M\begin{matrix}X\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]X_2,\quad \left[\begin{matrix}X\\MXR\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]X_2,\quad \left[\begin{matrix}X\\M(XR)_2\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]X_2,\quad \left[\begin{matrix}X\\M(XR)_3\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]X_2,$$
$$\left[\begin{matrix}X\\M(XR)_4\\OH_2\end{matrix}\right]X_2,\quad \left[M\begin{matrix}X\\(XR)_5\end{matrix}\right]X_2.$$

$$\left[M\begin{matrix}X_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]X,\quad \left[\begin{matrix}X_2\\MXR\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]X,\quad \left[\begin{matrix}X_2\\M(XR)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]X,$$
$$\left[\begin{matrix}X_2\\M(XR)_3\\OH_2\end{matrix}\right]X,\quad \left[M\begin{matrix}X_2\\(XR)_4\end{matrix}\right]X.$$

Digitized by Google

Da ferner nicht sämtliche X in obigen Formeln identisch zu sein brauchen und das Wasser teilweise durch Ammoniak oder Amine usw. ersetzt werden kann, so wächst die Zahl der möglichen Verbindungen fast ins unendliche. Demgegenüber ist aber hervorzuheben, daß die Zahl der bekannten Verbindungen dieser Art doch eine relativ beschränkte ist, und zwar hauptsächlich, weil die Mehrzahl derselben in wässeriger Lösung in einfacher gebaute Verbindungen zerfallen. Sie lassen sich deshalb nur dann darstellen, wenn besondere Affinitätsverhältnisse ihre Beständigkeit erhöhen oder besondere Löslichkeitsverhältnisse ihre Abscheidung erleichtern, was besonders bei Doppelfluoriden der Fall zu sein scheint. Über bekannte Einlagerungsverbindungen mit Halogeniden orientiert folgende Zusammenstellung:

$\left[As\begin{matrix}(FlK)_2\\(Fl_4)\end{matrix}\right]Fl + H_2O$, $\left[Sb\begin{matrix}(BrHChin.)_2\\Br_4\end{matrix}\right]Br$, $\left[Sb\begin{matrix}(BrHPy)_2\\Br_4\end{matrix}\right]Br$,

$\left[Sb\begin{matrix}[BrH.C_6H_5N(CH_3)_3]_2\\Br_4\end{matrix}\right]Br$, $\left[Sb\begin{matrix}(ClHChin.)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]Cl + 1H_2O$,

$\left[Sb\begin{matrix}(BrHAnil.)_4\\Br_2\end{matrix}\right]Br + H_2O$, $\left[Sb\begin{matrix}(BrHp\text{-}Toluid.)_4\\Br_2\end{matrix}\right]Br$,

$\left[Sb\begin{matrix}(JNH_4)_4\\J_2\end{matrix}\right]J + 3H_2O$, $\left[Sb\begin{matrix}(JHAnil.)_4\\J_2\end{matrix}\right]J$, $\left[Bi\begin{matrix}(JK)_4\\J_2\end{matrix}\right]J$,

$\left[\begin{matrix}(JK)_4\\BiJH\\J\end{matrix}\right]J_2$, $\left[Bi\begin{matrix}(JNH_4)_4\\J_2\end{matrix}\right]J + 3H_2O$, $\left[Sb\begin{matrix}(FlK)_2\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl + 2H_2O$,

$\left[Sb\begin{matrix}(FlNH_4)_2\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl + 1\frac{1}{2}H_2O$, $\left[Nb\begin{matrix}(FlK_4)_2\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl$, $\left[\begin{matrix}(FlK)_3\\NbO\\Fl_2\end{matrix}\right]Fl$,

$\left[\begin{matrix}(FlNH_4)_3\\NbO\\Fl_2\end{matrix}\right]Fl$, $\left[Ta\begin{matrix}(FlNa)_2\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl + 1H_2O$, $\left[Ta\begin{matrix}(FlK)_2\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl$,

$\left[Ta\begin{matrix}(FlNH_4)_2\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl$, $\left[Th\begin{matrix}(ClCs)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Cl + H_2O$, $\left[Zr\begin{matrix}(FlK)_3\\Fl_3\end{matrix}\right]Fl$,

$\left[Zr\begin{matrix}(FlNH_4)_3\\Fl_3\end{matrix}\right]Fl$, $\left[Si\begin{matrix}(FlNH_4)_3\\Fl_4\end{matrix}\right]Fl$, $\left[Ti\begin{matrix}(FlNH_4)_3\\Fl_3\end{matrix}\right]Fl$,

$\left[Ti\begin{matrix}(ClHAnil.)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$, $\left[\begin{matrix}(FlNa)_3\\TiFlH\\Fl_2\end{matrix}\right]Fl_2$, $\left[Sn\begin{matrix}(ClHAnil.)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$,

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

$\left[\mathrm{Sn}\begin{matrix}(\mathrm{BrH\,Anil.})_4\\ \mathrm{Br_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Br_2}$, $\left[\mathrm{Sn}\begin{matrix}(\mathrm{FlNH_4})_4\\ \mathrm{Fl_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Fl_2}$, $\left[\begin{matrix}(\mathrm{FlK})_3\\ \mathrm{ONb\,FlH}\\ \mathrm{Fl}\end{matrix}\right]\mathrm{Fl_2}$,

$\left[\mathrm{Ta}\begin{matrix}(\mathrm{FlNa})_3\\ \mathrm{Fl_3}\end{matrix}\right]\mathrm{Fl_2}$.

7. Über koordinativ ungesättigte Einlagerungsverbindungen.

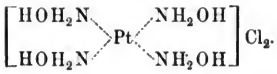
a) Über Tautomerie-Erscheinungen bei Molekülverbindungen.

Wenn sich an eine Verbindung von der Formel MeX_2 vier Ammoniak- oder Aminmoleküle anlagern, so sollten die beiden X in den gebildeten Additionsprodukten $X_2Me(NH_3)_4$ in direkter Bindung mit dem Metallatom bleiben, d. h. es sollte der Additionsverbindung die Konstitution $\begin{matrix}\mathrm{H_3N}\\ \mathrm{H_3N}\\ \mathrm{H_3N}\\ \mathrm{H_3N}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{Me}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{X}\end{matrix}$ zukommen. Einen Fall, in dem die Eigenschaften des entstandenen Produktes auf eine direkte Bindung der beiden X an das Zentralatom hinweisen, bietet uns das Tetrahydroxylaminplatinhydrat, $(NH_2OH)_4Pt\!<\!\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}$.

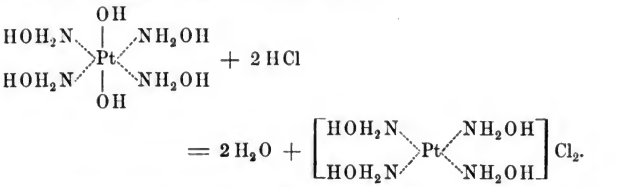
Im Gegensatz zu allen echten Metallammoniakhydroxyden, die starke Basen sind, Kohlendioxyd aus der Luft anziehen, sich in Wasser leicht lösen usw., ist nämlich das Tetrahydroxylaminplatinhydroxyd in Wasser unlöslich und zeigt keinen Alkalihydroxydcharakter. Durch Einwirkung von Salzsäure geht es jedoch in ein Chlorid: $(HO.H_2N)_4PtCl_2$, über, welches sich genau so verhält, als ob die entsprechende Hydroxylverbindung eine wirkliche Metallammoniakbase wäre. Es zeigt keine der Eigenschaften, die einem Platinchlorid mit direkter Bindung von Chlor an Platin zukommen sollten, denn es ist nicht gelb gefärbt, sondern farblos, und in Wasser nicht schwer, sondern leicht löslich; ferner wird aus seinen wässerigen Lösungen durch Silbernitrat das Chlor sofort ausgefällt und durch Alkali die freie Base abgeschieden. Diese Eigenschaften sprechen für den ionogenen Charakter der Chloratome, und zwar müssen diese fast ebenso weitgehend elektrolytisch dissoziiert sein, wie in den Chloriden von Ammonium-

Digitized by Google

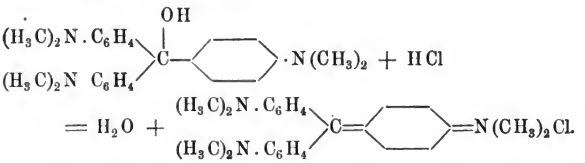
verbindungen. Daraus folgt, daß sich die Chloratome in dem Tetrahydroxylaminplatochlorid nicht in direkter Bindung mit dem Platin, sondern, wie in den Metallammoniaken mit eingelagertem Ammoniak, in indirekter Bindung befinden. Für das Tetrahydroxylaminplatochlorid kann somit nur folgende strukturelle Formel in Betracht kommen:



Beim Übergang der freien Base in das Chlorid muß daher folgende Umlagerung angenommen werden:



Diese Umlagerung entspricht bestimmten Tautomerie-Erscheinungen in der organischen Chemie, z. B. der Umwandlung von Pseudobasen in Farbstoffsalze:



Aus dem Verhalten des Tetrahydroxylaminplatochlorids ergibt sich somit, daß sich Einlagerungsverbindungen, d. h. Verbindungen, die unter Funktionswechsel von Säureresten entstehen, auch bilden können, bevor sämtliche Koordinationsstellen besetzt sind, denn am Platinatom des Hydroxylaminplatochlorids sind, wie die Formel:

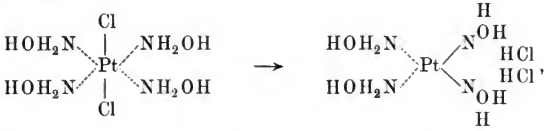
Digitized by Google

ausdrückt, noch zwei Koordinationsstellen frei, und trotzdem müssen sich die Chloratome auf Grund ihres Verhaltens in indirekter Bindung befinden. Eine einfache Überlegung läßt auch sofort erkennen, daß dieser Annahme keine theoretischen Bedenken entgegenstehen. Wenn nämlich schon durch den Zutritt einer kleineren als der Koordinationszahl entsprechenden Anzahl von Moleküladdenden die Bindefestigkeit der Säureradikale stark gelockert wird, so wird ihr Übergang in die indirekte Bindung erfolgen können, unabhängig davon, ob sämtliche Koordinationsstellen ausgefüllt sind oder nicht. Übrigens herrscht auch in dieser Beziehung vollkommene Übereinstimmung im Verhalten von anorganischen und organischen Verbindungen, denn wenn sich durch Einwirkung von Alkali auf Nitrobenzyl das Salz der Nitronsäure bildet, so tritt das Alkalimetall ebenfalls in indirekte Bindung zum Kohlenstoff, trotzdem an diesem eine Koordinationsstelle frei wird:

$$C_6H_5.CH_2.NO_2 + KOH = H_2O + C_6H_5.\dot{C}H.NO_2K.$$

Zur Erklärung solcher Umlagerungen wird man annehmen müssen, daß in den bevorzugten Lagerungsverhältnissen den speziellen Affinitätswirkungen besser genügt wird als in den ursprünglichen.

Daß die stabileren intramolekularen Bindungsverhältnisse bei anorganischen Verbindungen dadurch zustande kommen, daß sich Valenz- und Nebenvalenzbindungen verschieben, z. B. in folgendem Sinne:



ist zwar wahrscheinlich, läßt sich aber vorderhand nicht bestimmt nachweisen. Ferner läßt sich bei der Mannigfaltigkeit der in den verschiedenen Verbindungen herrschenden Affinitätszustände auch nicht voraussehen, in welcher Phase der Anlagerung in den einzelnen Fällen die tautomere Umlagerung eintreten wird. Sie kann unter Umständen schon bei der Anlagerung von einem Molekül, z. B. von einem Molekül Ammoniak, erfolgen:

Digitized by Google

$$MeX_2 + NH_3 = Me\begin{matrix}\diagup NH_3)X \\ \diagdown X\end{matrix};$$

wird aber in anderen Fällen erst nach der Addition von zwei oder drei oder noch mehr Molekülen erfolgen. Das Verhalten verschiedener Verbindungen wird dementsprechend vollkommen individuell und sowohl vom Zentrumatom als auch von den angelagerten Molekülen abhängig sein. Man wird deshalb in jedem einzelnen Falle zu bestimmen haben, in welchem Stadium der Anlagerung der Stellungswechsel der Säurereste eintritt. Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erleichtert, daß dem bei der Anlagerungsreaktion erfolgenden Übergange der Säurereste aus dem nichtionogenen in den ionogenen Zustand der entgegengesetzte Funktionswechsel bei der Wiederabspaltung der addierten Moleküle entspricht. Wenn also z. B. bei einer Metallammoniakverbindung die Funktionsänderung nach Eintritt des dritten Moleküls Ammoniak zu beobachten ist:

$$\begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix}\!\!\diagup\!\!Me\!\!\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown X\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix}\!\!\diagup\!\!Me\!\!\begin{matrix}\diagup NH_3]X \\ \diagdown X\end{matrix},$$

so wird beim Austritt eines Ammoniakmoleküls aus der Verbindung mit drei Ammoniakmolekülen der umgekehrte Funktionswechsel erfolgen:

$$\begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix}\!\!\diagup\!\!Me\!\!\begin{matrix}\diagup NH_3]X \\ \diagdown X\end{matrix} = NH_3 + \begin{matrix}H_3N \\ H_3N\end{matrix}\!\!\diagup\!\!Me\!\!\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown X\end{matrix}.$$

Untersucht man somit die durch Addition einer immer größeren Anzahl von Ammoniakmolekülen aus einem Metallsalz gebildeten, oder durch Austritt von Ammoniakmolekülen aus ammoniakreicheren Produkten entstehenden Metallammoniake, so wird es möglich sein, die Grenze zu bestimmen, bei welcher der Funktionswechsel der Säurereste erfolgt. Liegt diese Grenze unterhalb der durch die Koordinationszahl vorgesehenen Zahl, so haben wir es mit Tautomerie-Erscheinungen im Sinne der obigen Entwickelungen zu tun.

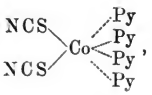
Die Untersuchung der Metallammoniaksalze hat nun gezeigt, daß solche Tautomerie-Erscheinungen besonders häufig bei Verbindungen zweiwertiger Metalle auftreten, denn schon in den

Digitized by Google

Additionsprodukten mit vier Molekülen Ammoniak, $MX_2 + 4\,NH_3$, haben beide Säurereste Ionenfunktion. Dies gilt z. B. für folgende Verbindungen:

$[Pt(NH_3)_4]X_2$, $[Cu(NH_3)_4]X_2$, $[Ni(NH_3)_4]X_2$, $[Pd(NH_3)_4]X_2$.

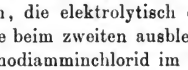
In einzelnen Fällen treten aber auch bei den Salzen zweiwertiger Metalle normale Additionsprodukte auf, d. h. solche, deren Säurereste in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen. Dies ist der Fall beim Tetrapyridinkobaltorhodanid, das Jul. Sand untersucht hat, und dessen Existenz in zwei isomeren Formen nur bei Annahme der Formel:



zu erklären ist.

Die extraradikale Stellung der Säurereste in den Anlagerungsprodukten von vier Molekülen Ammoniak an Salze zweiwertiger Metalle läßt sich sehr schön bei den Platinverbindungen zeigen, bei denen der Funktionswechsel der Säurereste mit der Anlagerung des dritten Ammoniakmoleküls beginnt und nach Zutritt des vierten beendigt ist. Dies ergiebt sich aus folgenden Tatsachen.

In den Platodiamminsalzen, die der Formel $[Pt(NH_3)_4]X_2$ entsprechen, sind beide Säurereste X in ionogener Bindung, wie durch Fällungsreaktionen, elektrolytische Leitfähigkeit usw. nachgewiesen werden kann. Durch Verlust eines Moleküls Ammoniak bilden sich aus den Platodiamminsalzen die Platomonodiaminsalze, $Pt(NH_3)_3X_2$. Das Chlorid dieser Reihe entspricht der Formel $Pt(NH_3)_3Cl_2$, und von den beiden Chloratomen hat das eine ionogenen, das andere nichtionogenen Charakter, denn das eine zeigt alle Reaktionen, die elektrolytisch dissoziiertem Chlor zukommen, während sie beim zweiten ausbleiben. Dementsprechend verhält sich Platomonodiamminchlorid im Sinne folgender Formel, in der sich ein Chloratom in direkter Bindung mit Platin befindet, während das zweite indirekt gebunden ist:



Digitized by Google

Verlieren die Platodiamminsalze zwei oder die Platomonodiamminsalze ein Molekül Ammoniak, so entstehen Verbindungen von der Formel $Pt(NH_3)_2X_2$, in denen beide Säurereste in direkter Bindung mit Platin stehen müssen, da sich beide durch geringe Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

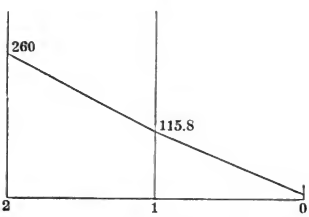
So kennt man z. B. von der Formel $Pt(NH_3)_2Cl_2$ zwei Isomere, auf deren Deutung wir später eintreten werden. In beiden sind die Chloratome zu den gewöhnlichen Ionenreaktionen nicht mehr befähigt.

Das sich mit der Zahl der Ammoniakmoleküle schrittweise ändernde Verhalten der Säurereste in den soeben besprochenen Verbindungen läßt sich sehr deutlich durch den Umsatz mit Kaliumplatinchlorür nachweisen:

1. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2PtCl_4 = [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2KCl,$
2. $2\left[Pt\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl + K_2PtCl_4 = \left[Pt\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]_2.[PtCl_4] + 2KCl,$
3. $\left[Pt\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right] + K_2PtCl_4$ reagieren nicht.

Auch die elektrolytische Leitfähigkeit charakterisiert das Verhalten der Verbindungen in treffender Weise:

Molekulare Leitfähigkeiten bei 1000 Liter Verdünnung:



$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl\end{matrix}\right]Cl$	$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$
Platodiammin-chlorid	Platomono-diamminchlorid	Platosemi-diamminchlorid

Bemerkt sei noch, daß sich das Tetrahydroxylaminplatochlorid der Ammoniakverbindung analog verhält, denn die ionogene Funktion der beiden Chloratome geht beim Austritt von zwei Hydroxylaminmolekülen verloren.

Digitized by Google

Aus dem geschilderten Verhalten der Verbindungen $Me(NH_3)_4X_2$ und der ammoniakärmeren Verbindungen ergibt sich, daß komplexe Radikale, $[Me(NH_3)_4]$, trotzdem sie koordinativ ungesättigt sind, dieselbe Rolle spielen können wie die koordinativ gesättigten Radikale $[Me(NH_3)_6]$ in den früher behandelten Metallammoniaken. Weil nun in den Verbindungen $[Me(NH_3)_4]X_2$ sämtliche Säurereste ionogenen Charakter haben, diesen Charakter aber durch Austritt von Ammoniak verlieren, so haben wir eine neue Art von Grenztypus komplexer Radikale anzunehmen, der dem früher eingehend besprochenen $[Me(NH_3)_6]$ an die Seite zu stellen ist. Während letzterer aber anscheinend dadurch zustande kommt, daß sämtliche Koordinationsstellen an den in Frage kommenden Zentralatomen besetzt sind, ist dies beim Grenztypus $[Me(NH_3)_4]$ nicht der Fall. Wir konstatieren deshalb auch, daß sich in einzelnen Fällen noch mehr Molekülkomponenten an das Zentralatom anlagern können. So hat z. B. Cleve nachgewiesen, daß die dem Tetramminplatochlorid entsprechende Verbindung $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NH_2 . C_6H_5)_2\end{matrix}\right]SO_4$ noch ein weiteres Molekül Anilin anlagern kann, und ich habe zeigen können, daß man vom Kupfer wohl charakterisierte Verbindungen, $\left[Cu\begin{pmatrix}NH_2 . CH_2\\|\\NH_2 . CH_2\end{pmatrix}_3\right]X_2$, darstellen kann.

In der Regel sind aber die an Addenden reicheren Verbindungen sehr unbeständig und gehen deshalb leicht wieder in die ursprünglichen Verbindungen über. Dies gilt sowohl für die Clevesche Verbindung, welche leicht ein Anilinmolekül verliert, als auch für die Triäthylendiaminkupfersalze, welche in wässeriger Lösung ein Molekül Äthylendiamin abgeben.

Daraus ist zu schließen, daß das Auftreten der Grenztypen $[Me(NH_3)_4]X_2$ wahrscheinlich mit dem Sättigungszustand der Zentralatome in dem Sinne in Beziehung steht, daß die Zentralatome die Grenze der Sättigung ihrer Affinitätswirkungen für die betreffenden Komponenten nahezu erreicht haben. Daß in der Tat mit der direkten Bindung von vier Radikalen eine ziemlich vollständige Absättigung der Nebenvalenzen der betreffenden Zentralatome eingetreten sein muß, ergibt sich nämlich daraus, daß auch bei anderen Komplexbildungen hauptsächlich Radikale,

Digitized by Google

MeR_4, entstehen. Dies tritt beim zweiwertigen Platin in folgenden Reihen komplexer Salze sehr deutlich zutage:

$[PtCl_4]R_2$, $[PtCy_4]R_2$, $[PtBr_4]R_2$, $[Pt(SO_3)_4]R_6$, $\left[Pt\begin{smallmatrix}SO_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]R_3$,

$\left[Pt\begin{smallmatrix}(SO_3)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]R_4$, $[Pt(NO_2)_4]R_2$, $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NO_2)_2\\J_2\end{smallmatrix}\right]R_2$, $[Pt(SCN)_4]R_2$,

und auch Nickel und Palladium zeichnen sich durch Doppelsalztypen mit ähnlich zusammengesetzten komplexen Radikalen aus:

$[NiCy_4]R_2$, $[NiFl_4]R_2$, $[PdCl_4]R_2$, $[Pd(NO_2)_4]R_2$, $[PdCy_4]R_2$, $[Pd(SCN)_4]R_2$.

Interessant erscheint es, daß ähnliche Erscheinungen wie die für den Funktionswechsel der Säurereste von Metallammoniaken $Me(NH_3)_4X_2$ dargelegten, auch bei einer Gruppe von Verbindungen, deren Konstitutionsverhältnisse unter alleiniger Berücksichtigung der Hauptvalenzen erklärt werden, nämlich bei den Sauerstoffsäuren der Metalloide, wiederkehren.

Es ist bekannt, daß verschiedene Metalloide dadurch charakterisiert sind, daß in ihren sauerstoffreichsten Säuren und Salzen komplexe Radikale MO_4 auftreten, wie folgende Beispiele zeigen können: R_3PO_4, R_3AsO_4, R_2SO_4, R_2SeO_4, $RClO_4$ usw. Zwischen diesen Verbindungen und den Metallammoniaken mit Radikalen $Me(NH_3)_4$ zeigt sich nun in der Hinsicht Übereinstimmung, als der Austritt von Sauerstoff einen Funktionswechsel der in den Grenzsäuren $(MO_4)H_x$ in ionogenem Zustande befindlichen Wasserstoffatome hervorruft. Wie beim Austritt eines Ammoniakmoleküls aus Verbindungen $[Me(NH_3)_4]X_2$ Funktionswechsel eines Säurerestes eintritt, so beobachtet man beim Austritt eines Sauerstoffatoms aus $[MO_4]H_x$ Funktionsänderung eines Wasserstoffatoms.

Zur Begründung des Gesagten wählen wir als Beispiele die bestuntersuchten Verbindungen: Phosphorsäure und Schwefelsäure.

In der Phosphorsäure H_3PO_4 sind alle drei Wasserstoffatome als sogenannte Hydroxylwasserstoffatome enthalten, d. h. sie stehen durch Vermittelung des Sauerstoffs in indirekter Bindung mit dem Phosphoratom, so daß sich die Formel der Phosphorsäure folgendermaßen schreiben läßt:

$$\left[\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}:P\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right]H_3.$$

Digitized by Google

Tritt aus dem Radikal (PO_4) ein Sauerstoffatom aus, so wird einerseits die Valenz des Phosphoratoms erniedrigt, d. h. das Phosphoratom entfernt sich von dem Grenzzustande der Sättigung, und andererseits wird die vorher durch den Sauerstoff eingenommene Koordinationsstelle frei:

$$\left[\begin{matrix} O:^{V}.O \\ P \\ O\cdot\ \cdot O \end{matrix}\right]H_3 \longrightarrow O + \left[\begin{matrix} O:^{III}.O \\ P. \\ O\cdot \end{matrix}\right]H_3.$$

Dieser in bezug auf Valenz und Koordination ungesättigte Zustand des Phosphoratoms kann nun dadurch wieder ausgeglichen werden, daß eines der indirekt geketteten Wasserstoffatome an den Phosphor tritt. Es wird also ein Bindungswechsel des betreffenden Wasserstoffatoms erfolgen können, wie folgende Formulierung zeigt:

$$\left[\begin{matrix} O.^{III}.O \\ P. \\ O\cdot \end{matrix}\right]H_3 \longrightarrow \left[\begin{matrix} O:^{V}.O \\ P \\ O\cdot\ \cdot H \end{matrix}\right]H_2,$$

und dieser Bindungswechsel wird im Verhalten der betreffenden Verbindung in der Weise zum Ausdruck gelangen, daß sich nur noch zwei Wasserstoffatome als Hydroxylwasserstoffe verhalten.

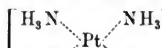
Diesen Erwartungen entspricht das Verhalten der phosphorigen Säure, welches schon Wurtz veranlaßt hat, für dieselbe die sogenannte unsymmetrische Formel $\left[P\begin{matrix} H \\ O_3 \end{matrix}\right]H_2$ aufzustellen.

Tritt aus dem Molekül der phosphorigen Säure ein weiteres Sauerstoffatom aus, so wird ein zweites Wasserstoffatom an den Phosphor treten, und dementsprechend kommt in der unterphosphorigen Säure von den drei Wasserstoffatomen nur noch eines als Hydroxylwasserstoff zur Wirkung. Tritt endlich aus der unterphosphorigen Säure noch ein Sauerstoffatom aus, so gelangt auch das dritte Wasserstoffatom in direkte Bindung zum Phosphor. Die Verbindung OPH_3 ist zwar als solche nicht bekannt; man kennt aber ihre organischen Derivate, die Phosphinoxyde, in denen sämtliche Alkylradikale nachgewiesenermaßen in direkter Bindung mit dem Phosphor stehen.

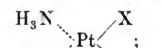
Digitized by Google

Stellen wir die soeben betrachteten Tatsachen zusammen, so erhalten wir folgende Übersicht, welche die Analogie zwischen Metallammoniaken und Sauerstoffsäuren zum Ausdruck bringt:

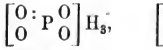
Platodiamminsalze



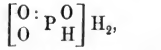
Platomonodiammin-salze



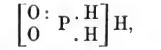
Platosammin- und Platosemidiammin-salze



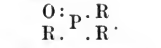
Phosphor-säure



Phosphorige Säure

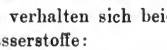


Unterphosphorige Säure



Phosphinoxyde

Ähnliche Erscheinungen wie bei den Sauerstoffverbindungen des Phosphors konstatieren wir bei denjenigen des Schwefels. In der Schwefelsäure verhalten sich beide Wasserstoffatome als wirkliche Hydroxylwasserstoffe:



Nehmen wir aus dem Radikal SO_4 ein Sauerstoffatom heraus, so kann ein Wasserstoffatom an dessen Stelle treten und wird sich dann in seinen Eigenschaften von dem zweiten Wasserstoffatom unterscheiden. Diese verschiedene Funktion der beiden Wasserstoffatome tritt bekanntlich im Verhalten der schwefligen Säure zutage und hat dazu geführt, dieser Verbindung die unsymmetrische Konstitution zuzuschreiben. Beim Austritt von zwei Sauerstoffatomen aus der Schwefelsäure ist eine Verbindung von der Formel zu erwarten, der wahrscheinlich die noch wenig untersuchte Sulfoxylsäure entspricht, über deren Verhalten aber noch zu wenig bekannt ist. Dagegen kennt man ihre organischen Derivate, die Sulfinsäuren, z. B. Benzolsulfinsäure, .
In den Sulfinsäuren ist der Kohlenwasserstoffrest an Schwefel gebunden, und der Wasserstoff reagiert, als ob er an Schwefel gebunden sei, denn die Sulfinsäureester sind mit den Sulfonen, in denen beide organischen Radikale in direkter Bindung mit Schwefel stehen, identisch.

Wir haben somit auch bei den Sauerstoffverbindungen des Schwefels eine Verbindungsreihe, in der ein stetig fortschreitender

Digitized by Google

Funktionswechsel der in der Schwefelsäure indirekt gebundenen Wasserstoffatome nachzuweisen ist:

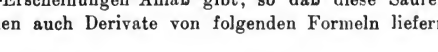
Schwefelsäure Schweflige Säure Sulfinsäuren

Das Resultat unserer Betrachtungen können wir somit in folgendem Schlußsatz zusammenfassen:

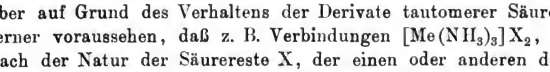
Wie bei den Metallammoniaksalzen eine Klasse von Verbindungen besteht, deren Moleküle stets vier Gruppen oder Atome in direkter Bindung mit einem Zentralatom enthalten, so gibt es eine Gruppe von Sauerstoffsäuren, deren Radikale durch vier in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehenden Atomen charakterisiert sind, und die beiden grundverschiedenen Verbindungsgruppen zeigen auch in der Hinsicht Übereinstimmung, daß jeder Austritt einer zum komplexen Radikal gehörigen Komponente den Funktionswechsel eines primär ionogen gebundenen Restes hervorruft.

Da aber nun die Leichtbeweglichkeit des Wasserstoffs in den weniger als vier Sauerstoffatome enthaltenden Säuren:

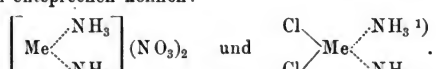
zu Tautomerie-Erscheinungen Anlaß gibt, so daß diese Säuren unter Umständen auch Derivate von folgenden Formeln liefern können:



so wird man erwarten dürfen, daß bei den Metallammoniaksalzen ähnliche Tautomerie-Erscheinungen auftreten werden. Daß dies in der Tat der Fall ist, haben wir schon entwickelt. Es läßt sich aber auf Grund des Verhaltens der Derivate tautomerer Säuren ferner voraussehen, daß z. B. Verbindungen $[Me(NH_3)_3]X_2$, je nach der Natur der Säurereste X, der einen oder anderen der folgenden beiden Konstitutionsformeln entsprechen werden:



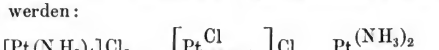
In Erweiterung unserer Ableitung auf S. 148, daß die indirekte Bindung der Säurereste in verschiedenen Stadien der Ammoniakanlagerung eintreten kann, kommen wir somit zum Schluß, daß der Eintritt der indirekten Bindung auch mit der Natur des Säurerestes wechseln wird. Zwei Salze desselben Metalls, sagen wir das Nitrat und das Chlorid, werden somit in ihren Additionsprodukten mit 2 Mol. Ammoniak verschiedenen Formeln entsprechen können:



Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß sich aus den soeben entwickelten Typenformeln durch Substitution von NH_3 durch Wasser, Halogenide usw., die verschiedenartigsten, koordinativ ungesättigten Verbindungen ableiten lassen. Hierher gehören Verbindungen wie das blaue Kaliumkupferchlorid, $CuCl_2 + 2KCl + 2H_2O$, dem wahrscheinlich folgende Formel zuzuerteilen ist: $[(KCl)_2Cu(OH_2)]Cl_2$, und zahlreiche andere, über deren Konstitution noch nichts sicheres ausgesagt werden kann.

b) Übergangsreihen zwischen koordinativ ungesättigten Metallammoniaken und Doppelsalzen.

Wir haben auf S. 127 gesehen, daß Einlagerungs- und Anlagerungsverbindungen in der Weise in Beziehung zueinander treten können, daß vollständige Übergangsreihen zwischen Metallammoniaken und komplexen Salzen entstehen. Ähnlich ist es der Fall bei den im vorigen Kapitel behandelten, koordinativ ungesättigten Additionsverbindungen. Zur Darlegung dieser Verhältnisse mögen die gut untersuchten Ammoniakverbindungen des Platochlorids, von denen wir folgende kennen gelernt haben, gewählt werden:



[1]) Zwischen dem Chlorid und dem Bromid von (Cu en) scheint ein solcher Unterschied zu bestehen. Das Chlorid ist blau gefärbt wie ammoniakreiche Kupferammoniake, während das Bromid intensiv grün ist.

Digitized by Google

Da die Verbindung $Pt\overset{(NH_3)_2}{Cl_2}$ durch Addition von zwei Molekülen Ammoniak an das Platinatom des Platinchlorürs entstanden ist, und an Stelle der Ammoniakmoleküle auch andere Moleküle angelagert werden können, z. B. Chloride, so erhalten wir, wenn gleichzeitig Ammoniak und Chlorkalium oder nur Chlorkalium angelagert wird, folgende beiden Verbindungen:

$$\begin{matrix} H_3N \\ KCl \end{matrix}\!\!>\!\!Pt\,Cl_2 \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix} KCl \\ KCl \end{matrix}\!\!>\!\!Pt\,Cl_2.$$

Wie bei den Einlagerungsverbindungen mit dem Grenztypus $[M(NH_3)_6]$ ergibt sich somit auch bei denjenigen mit der Grenzform $[M(NH_3)_4]$ eine vollständige Übergangsreihe zwischen den Gliedern mit positiven und den Gliedern mit negativen Radikalen $[MR_4]$. Beim zweiwertigen Platin ist diese Übergangsreihe vollständig bekannt und wird für die Chlorverbindungen durch folgende Formeln wiedergegeben:

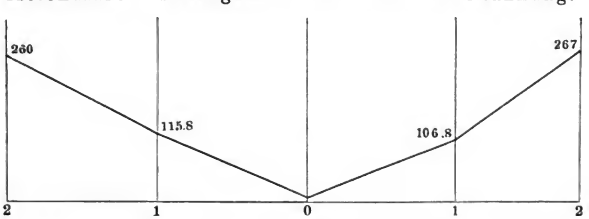
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2,\ \left[Pt\overset{Cl}{(NH_3)_3}\right]Cl,\ Pt\overset{Cl_2}{(NH_3)_2},\ \left[Pt\overset{NH_3}{Cl_2}\right]K,\ [PtCl_4]K_2.$$

Da die beiden letzten Verbindungen in wässeriger Lösung folgende Ionen bilden:

$$\left[Pt\overset{NH_3}{Cl_3}\right]^- \text{ und } \overset{+}{K},\ \text{bzw. } [PtCl_4]^{=} \text{ und } 2K^+,$$

so zeigt die elektrolytische Leitfähigkeit der Verbindungen der Übergangsreihe folgendes Bild.

Molekulare Leitfähigkeit bei 1000 Liter Verdünnung:



$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	$\left[Pt\overset{(NH_3)_3}{Cl}\right]Cl$	$\left[Pt\overset{(NH_3)_2}{Cl_2}\right]$	$\left[Pt\overset{NH_3}{Cl_3}\right]$	$[PtCl_4]K_2$
Platodiammin-chlorid	Platomono-diamminchlorid	Platosemi-diammin-chlorid	erstes Salz von Cossa	Kalium-platochlorid

Digitized by Google

Ähnliche Übergangsreihen werden sich auch bei anderen koordinativ ungesättigten Metallammoniaken nachweisen lassen. Von einer Verbindung, $Me\begin{matrix}NH_3\\NH_3\\NH_3\end{matrix}X_2$, wird z. B. folgende Reihe zu erwarten sein:

$$[Me(NH_3)_3]X_2, \quad [Me\begin{bmatrix}X\\(NH_3)_2\end{bmatrix}X, \quad Me\begin{matrix}X_2\\NH_3\end{matrix}, \quad [MeX_3]R, \quad \text{usw.}$$

D. Lehre von der Isomerie bei anorganischen Verbindungen.

„Der Isomeriebegriff hat auf anorganischem Gebiet, im besonderen weil nur wenige anorganische Isomeriefälle bekannt sind, nur untergeordnete Bedeutung", ist eine Äußerung, die sich in den Publikationen des letzten Jahrzehnts in den verschiedensten Variationen wiederfindet und die gelegentlich auch heute noch, ohne Beweis für ihre Berechtigung, wiederholt wird. Selbst van 't Hoff sagt in seinem Vortrag „Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie" [1]) im Jahre 1898: „Die Verbindungen auf diesem Gebiete (anorganischen) sind verhältnismäßig einfach, Basen, Säuren, Salze meistens leicht zu erhalten, und, was wesentlich ist, durch qualitative und quantitative Zusammensetzung eindeutig bestimmt." Solche Aussprüche können nur Berechtigung haben, wenn man das Gebiet der anorganischen Chemie auf die einfachsten Verbindungen beschränkt, nicht aber, wenn die zahllosen anderen anorganischen Verbindungen, von denen nur die komplexen Säuren, die Silikate, die Hydrate, die Metallammoniake und die Doppelsalze erwähnt seien, ebenfalls berücksichtigt werden. Zieht man auch diese Verbindungen in den Kreis der Betrachtungen, so ergeben sich ganz andere Verhältnisse, die man folgendermaßen charakterisieren könnte. Die Verbindungen auf anorganischem Gebiete sind, mit Ausnahme der einfachen Basen, Säuren und Salze, sehr kompliziert zusammengesetzt; sie sind ferner synthetisch entweder sehr schwierig zu erhalten, oder ihre Bildungsweisen geben keinen Aufschluß über ihre Konstitution. Es ist deshalb wichtig, daß uns das Auftreten wichtiger Isomerie-Erscheinungen das Mittel

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 2 (1898).

Digitized by Google

an die Hand gibt, in den verwickelten Bau dieser komplizierten Verbindungen einzudringen.

Daß dem Isomeriebegriff in der Tat auch in der anorganischen Chemie eine große Bedeutung zukommt, und daß die Zahl der Isomerie-Erscheinungen keine kleine ist, wird sich aus dem Folgenden ergeben. In erster Linie sei hervorgehoben, daß die anorganischen Isomerien vielartiger sind als die organischen, weil sie nicht einem einheitlichen Prinzip entstammen, sondern auf verschiedenartige und zum Teil noch nicht in vollem Umfange erkannte Ursachen zurückgeführt werden müssen.

Im folgenden soll nun versucht werden, ein Bild der verschiedenen anorganischen Isomeriearten zu geben.

1. Polymerie.

Eine ganze Gruppe anorganischer Polymeren ist dadurch gekennzeichnet, daß sie salzartige Verbindungen sind.

Die Untersuchung dieser Polymerie-Erscheinungen sucht infolgedessen in erster Linie festzustellen, welche Basen- und Säureradikale sich in den Polymeren nachweisen lassen.

Dadurch wird uns ein erster Einblick in die Strukturverhältnisse derselben ermöglicht, denn es zeigt sich, daß diese polymeren, salzartigen Verbindungen aus einer Anzahl wohl definierter, als selbständige Einheiten wirkender Radikale bestehen, aus denen sie sich wieder aufbauen lassen.

Solche Polymeriefälle sind bei anorganischen Verbindungen ziemlich häufig. Am eingehendsten untersucht und strukturell vollkommen klar gelegt sind dieselben bei den Metallammoniaken. Hierher gehören z. B. neun isomere Verbindungen, die der gleichen Verhältnisformel, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, entsprechen. Ordnen wir diese Verbindungen nach ihrer Molekulargröße, so erhalten wir folgende Übersicht, in der die beigefügten aufgelösten Formeln den Aufbau aus den positiven und negativen Einzelradikalen zum Ausdruck bringen:

1. Einfache Molekularformel: $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$;
   Triamminkobaltinitrit, $[(H_3N)_3Co(NO_2)_3]^0$.
2. Doppelte Molekularformel: $Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$;
   a) Hexamminkobalti-hexanitritokobaltiat,
   $[\overset{III}{Co}(NH_3)_6].[\overset{III}{Co}(NO_2)_6]$;

Digitized by Google

b) Dinitritotetramminkobalti-tetranitritodiamminkobaltiat:

$$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{I} \cdot \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]^{I}$$ (diese Verbindung besteht gleichzeitig in zwei Stereoisomeren).

3. Dreifache Molekularformel: $Co_3(NH_3)_9(NO_2)_9$;
Nitritopentamminkobalti-tetranitritodiamminkobaltiat:

$$\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{II} \cdot \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]^{I}_2.$$

4. Vierfache Molekularformel: $Co_4(NH_3)_{12}(NO_2)_{12}$;
   a) Hexamminkobalti-tetranitritodiamminkobaltiat:

$$[Co(NH_3)_6]^{III} \cdot \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]^{I}_3;$$

   b) 1,2- und 1,6-Dinitritotetramminkobalti-hexanitritokobaltiat: $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{I}_3 \cdot [Co(NO_2)_6]^{III}$.

5. Fünffache Molekularformel: $Co_5(NH_3)_{15}(NO_2)_{15}$;
Nitritopentamminkobalti-hexanitritokobaltiat:

$$\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{II}_3 \cdot [Co(NO_2)_6]^{III}_2.$$

Die strukturelle Gliederung dieser Verbindungen ist sowohl durch synthetische Darstellung als auch durch analytische Spaltung bestimmt worden, und da beide Methoden die Verbindungen als scharf getrennte Isomeren kennzeichnen, so wird damit bewiesen, daß in ihnen unveränderliche komplexe Radikale dieselbe Rolle spielen wie Elementaratome in einfachen Salzen. Dadurch gelingt es, die Strukturformeln der zum Teil sehr hochmolekularen Verbindungen in wenige, ihrer Zusammensetzung nach unveränderliche Atomvereinigungen (Radikale) zu zerlegen.

Eine Reihe ähnlicher Isomeren habe ich bei den Rhodanverbindungen des Chroms darstellen lassen. Sie entsprechen folgenden Formeln:

1. Einfache Molekularformel: $Cr(NH_3)_3(SCN)_3$;
Trirhodanatotriamminchrom, $[(H_3N)_3Cr(SCN)_3]^0$.
2. Doppelte Molekularformel: $Cr_2(NH_3)_6(SCN)_6$;

Digitized by Google

a) Hexamminchromi-hexarhodanatochromiat:

$$[\overset{III}{Cr}(NH_3)_6] . [\overset{III}{Cr}(SCN)_6];$$

b) Dirhodanatotetramminchromi-diammintetrarhodanatochromiat:

$$\left[\overset{I}{Cr}\begin{matrix}(SCN)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right] . \left[\overset{I}{Cr}\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right].$$

3. Dreifache Molekularformel: $Cr_3(NH_3)_9(SCN)_9$;
Rhodanatopentamminchromi-diammintetrarhodanatochromiat:

$$\left[\overset{II}{Cr}\begin{matrix}SCN\\(NH_3)_5\end{matrix}\right] . \left[\overset{I}{Cr}\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]_2.$$

4. Vierfache Molekularformel: $Cr_4(NH_3)_{12}(SCN)_{12}$;

a) Hexamminchromi-diammintetrarhodanatochromiat:

$$[\overset{III}{Cr}(NH_3)_6] . \left[\overset{I}{Cr}\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]_3;$$

b) Dirhodanatotetramminchromi-hexarhodanatochromiat:

$$\left[\overset{I}{Cr}\begin{matrix}(SCN)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_3 . [\overset{III}{Cr}(SCN)_6].$$

5. Fünffache Molekularformel: $Cr_3(NH_3)_{15}(SCN)_{15}$;
Rhodanatopentamminchromi-hexarhodanatochromiat:

$$\left[\overset{II}{Cr}\begin{matrix}SCN\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]_3 . [\overset{III}{Cr}(SCN)_6]_2.$$

Polymere Verbindungen derselben Art, doch nicht in so großer Zahl, findet man bei den Platinammoniaken. Von der Verhältnisformel $Pt(NH_3)_2Cl_2$ kennt man z. B. die folgenden:

1. Einfache Molekularformel: $Pt(NH_3)_2Cl_2$;
Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid (stereoisomer), $[(H_3N)_2PtCl_2]^0$.

2. Doppelte Molekularformel: $Pt_2(NH_3)_4Cl_4$;
Tetramminplato-chloroplatoat: $[\overset{II}{Pt}(NH_3)_4] . [\overset{II}{Pt}Cl_4]$.

3. Dreifache Molekularformel: $Pt_3(NH_3)_6Cl_6$;
Tetramminplato-ammintrichloroplatoat:

$$[\overset{II}{Pt}(NH_3)_4] . \left[\overset{I}{Pt}\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]_2.$$

Digitized by Google

Polymer sind ferner einige Verbindungen, die den Formeln $Pt(NH_3)_2(CN)_2$ und $Pt(NH_3)_2(SCN)_2$ entsprechen:

$(H_3N)_2Pt(CN)_2$ und $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{II}Cy_4]$
Dicyanodiamminplatin (monomolekular) — Tetramminplato-tetracyanoplatoat (bimolekular)

$(H_3N)_2Pt(SCN)_2$ und $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{II}(SCN)_4]$
Dirhodanatodiamminplatin (monomolekular) — Tetramminplato-tetrarhodanato-platoat (bimolekular)

Vom vierwertigen Platin kennt man folgende Verbindungen der allgemeinen Formel $Pt(NH_3)_2Cl_4$:

1. Einfache Molekularformel: $Pt(NH_3)_2Cl_4$;
   Tetrachlorocisdiamminplatin und Tetrachlorotransdiamminplatin, $(H_3N)_2PtCl_4$.
2. Doppelte Molekularformel: $Pt_2(NH_3)_4Cl_8$;
   Dichlorotetramminplatin-chloroplateat:
   $[Pt^{II}(NH_3)_4] . [Pt^{II}Cl_6]$.

Zwei polymere Rhodiumverbindungen sind nach ihrem Verhalten folgendermaßen zu schreiben:

$[Rh^{II}(NH_3)_6] . [Rh^{III}Cl_6]$ und $\left[Rh^{II}\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]_3 . [Rh^{III}Cl_6]_2$.
Hexamminrhodi-hexachloro-rhodiat — Chloropentamminrhodi-hexachlororhodiat

Einen sehr einfachen Fall von Polymerie hat Wagner[1]) beim Silbercyanid festgestellt. Das monomolekulare Ag.CN entsteht aus Kaliumsilbercyanid durch Fällung mit Schwefelsäure, die bimolekulare Form, strukturell wahrscheinlich folgendermaßen zu schreiben: $[Ag(CN)_2]Ag$, aus Kaliumsilbercyanid und Silbernitrat:

$$[Ag(CN)_2]K + AgNO_3 = [Ag(CN)_2]Ag + KNO_3.$$

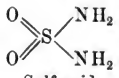
Ein interessanter Fall von Polymerie besteht ferner, wie A. Hantsch und A. Holl gezeigt haben, zwischen den zuerst von Traube untersuchten beiden Verbindungen: Sulfamid und Sulfimidammonium.

---

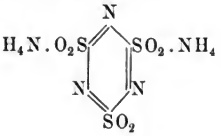
[1]) Chemikerzeitung 1902, S. 942.

Digitized by Google

Das Sulfamid ist monomolekular und entspricht der Formel $O_2S{<}^{NH_2}_{NH_2}$; das Sulfimid ist trimolekular, $(O_2SNH)_3$, und sein Ammoniumsalz ist strukturell nach Formel II zu schreiben:



Sulfamid
(monomolekular)



Sulfimidammonium
(trimolekular).

Sehr eigentümliche Polymerie-Erscheinungen, über deren strukturelle Deutung noch Ungewißheit herrscht, beobachtet man bei den Metaphosphaten, die im besonderen von Tammann eingehend bearbeitet wurden. Er unterscheidet folgende Gruppen von Metaphosphaten:

1. $[NaPO_3]_2$, Fleitmanns und Hennebergs Trimetaphosphate.

2. $[NaPO_3]_3$, Fleitmanns Dimetaphosphate.

3. $[NaPO_3]_6$, Hexametaphosphate, in denen sich nur zwei Metallatome als Ionen verhalten, so daß die entsprechenden Salze folgende Zusammensetzung zeigen:

$$[Na_4(PO_3)_6]Na_2, \quad [Na_4(PO_3)_6]K_2, \quad [Ag_4(PO_3)_6]K_2.$$

4. Isomer mit den Metaphosphaten ist eine Salzreihe, in der auf sechs Metaphosphatreste vier substituierbare einwertige Metallatome kommen:

$$[Na_2(PO_3)_6]Na_4, \quad [Na_2(PO_3)_6]Ag_4.$$

Ebenfalls verschieden davon sind:

5. Hexametaphosphate, die fünf einwertige Metallatome in leicht ersetzbarem Zustande enthalten:

$$[Na(PO_3)_6]Na_5, \quad [Na(PO_3)_6]Ag_5, \quad [Na(PO_3)_6](NH_4)_5.$$

Merkwürdig ist, daß die letzteren einen an Verbindungen mit komplexen Radikalen $[MX_6]$ erinnernden Rest $[Na(PO_3)_6]$ zu enthalten scheinen.

Digitized by Google

Ob die Polymerie der in ihrer Art einzig dastehenden Phosphonitrilchloride [1]) und der sich von ihnen ableitenden Metaphosphimsäuren, welche letzteren als Imide der Metaphosphorsäure aufgefaßt werden können, mit der Polymerie der soeben besprochenen Metaphosphate in Beziehung steht, kann vorderhand nicht entschieden werden. Die Kentnis dieser merkwürdigen Verbindungen verdanken wir H. N. Stokes, der gezeigt hat, daß bei der Darstellung des von Liebig entdeckten Chlorphosphorstickstoffs, $P_3N_3Cl_2$, durch Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Salmiak, noch verschiedene Verbindungen derselben empirischen Zusammensetzung entstehen, über die folgende Tabelle orientiert:

	Schmelzpunkt	Siedepunkte, 13 mm Druck	Siedepunkte, 760 mm Druck
Triphosphonitrilchlorid, $(PNCl_2)_3$	114°	127°	256,5°
Tetraphosphonitrilchlorid, $(PNCl_2)_4$	123,5°	188°	328,5°
Pentaphosphonitrilchlorid, $(PNCl_2)_5$	41°	223—224°	polymerisiert
Hexaphosphonitrilchlorid, $(PNCl_2)_6$	91°	261—263°	„
Heptaphosphonitrilchlorid, $(PNCl_2)_7$	—18°	289—294°	„
Polyphosphonitrilchlorid, $(PNCl_2)x$	unter Rotglut	zerfällt	zerfällt

Eine der charakteristischen Eigenschaften dieser Phosphonitrilchloride ist ihre Polymerisationsfähigkeit. Sie gehen beim Erhitzen auf 250 bis 350° in eine gelatinöse Masse über, die ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt und einen elastischen, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Körper darstellt. Bei weiterem Erhitzen zerfällt diese Verbindung wieder und läßt sich dann destillieren, indem dabei die ganze Reihe der Phosphonitrilchloride erhalten wird. In den polymeren Phosphonitrilchloriden liegt somit ein Fall von genetischer Polymerie vor, der einzige bis jetzt in der anorganischen Chemie beobachtete.

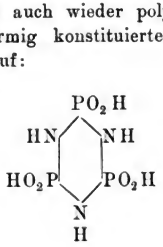
Beim Behandeln mit Wasser geben die Phosphonitrilchloride bis zur Hexaverbindung folgenden Umsatz:

$$[PNCl_2]_x + 2\,xH_2O = 2\,xHCl + [PN(OH)_2]_x.$$

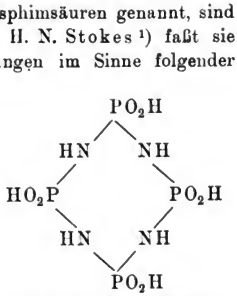
[1]) Amer. Chem. Journ. **17**, 275; **19**, 782.

Digitized by Google

Diese Reaktionsprodukte, Metaphosphimsäuren genannt, sind unter sich auch wieder polymer und H. N. Stokes [1]) faßt sie als ringförmig konstituierte Verbindungen im Sinne folgender Formeln auf:

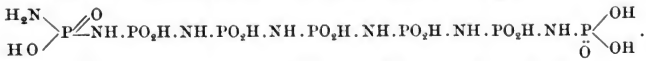


Trimetaphosphimsäure



Tetrametaphosphimsäure

Vom Heptaphosphornitrilchlorid an entstehen keine Metaphosphimsäuren mehr, sondern Verbindungen, die ein Molekül Wasser mehr enthalten und für die H. N. Stokes eine offene Struktur annimmt, so z. B. für die Heptametaphosphimsäure:



In der eingehenden Arbeit von H. N. Stokes finden sich noch zahlreiche, für die anorganische Strukturlehre wertvolle Beobachtungen, und eine erneute Untersuchung dieser interessanten Verbindungen wäre deshalb sehr erwünscht.

2. Koordinationsisomerie.

Wir haben in früheren Kapiteln gesehen, daß Metallatome mit den verschiedenartigsten Komponenten komplexe Radikale bilden können. Denken wir uns nun zwei verschiedene Metalle Me und Me′, welche diese Eigenschaft in gleichem Maße zeigen, und zwei verschiedene Komponenten A und A′, die sich anlagern können, so können wir folgende Variationen voraussehen. Me kann sich sowohl mit A als auch mit A′ und Me′ sich ebenfalls sowohl mit A als auch mit A′ verbinden, so daß sich komplexe Radikale (MeA_x) und (MeA'_x) bzw. ($Me'A_x$) und ($Me'A'_x$) bilden werden. Entstehen nun durch Anlagerung von A an Me bzw.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 38 (1899).

Digitized by Google

Me′ positive, durch Anlagerung von A′ an Me bzw. Me′ negative Radikale, so werden aus den gebildeten vier Komplexen folgende beiden Verbindungen entstehen können, die isomer sind:

$$(MeA_x).(Me'A'_x)$$
$$(Me'A_x).(MeA'_x)$$

Zur Illustration des Gesagten können wir folgenden einfachen Fall wählen:

$[Co(NH_3)_6]^{III}.[Cr(CN)_6]^{III}$	und	$[Cr(NH_3)_6]^{III}.[Co(CN)_6]^{III}$.
Hexamminkobalti-hexacyano-chromiat		Hexamminchromi-hexacyano-kobaltiat.

Da sich diese Verbindungen nur durch die verschiedene Verteilung der mit den Zentralatomen vereinigten (koordinierten) Komponenten unterscheiden, so habe ich diese Art der Isomerie Koordinationsisomerie genannt.

Bekannte Fälle dieser Art sind die folgenden:

$[Cu(NH_3)_4]^{II}.[PtCl_4]^{II}$ (violett)	und	$[Pt(NH_3)_4]^{II}.[CuCl_4]^{II}$ (grün)
Tetramminecupri-tetrachloro-platoat [1])		Tetramminplato-tetrachloro-cuproat [2]).
$[Zn(NH_3)_4]^{II}.[PtCl_4]^{II}$	und	$[Pt(NH_3)_4]^{II}.[ZnCl_4]^{II}$.
Tetramminzink-tetrachloro-platoat [3])		Tetramminplato-tetrachloro-zinkoat [4])

Wie leicht ersichtlich, kann man sich die isomeren Verbindungen auch entstanden denken durch gegenseitigen Austausch der mit den verschiedenen Zentralatomen verbundenen Gruppen. Da sich aber nicht sämtliche Gruppen an diesem Austausch zu beteiligen brauchen, so wird sich derselbe auch auf einen bestimmten Bruchteil der koordinierten Komponenten beschränken können, was an einem Beispiel erläutert werde. Durch Kombination von Triäthylendiaminkobaltisalzen, $[Co\,en_3]X_3$, mit blauem Kaliumchromoxalat, $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 + 3H_2O$, und durch Kombination von Triäthylendiaminchromisalz, $[Cr\,en_3]X_3$, und Kaliumkobaltioxalat, $[Co(C_2O_4)_3]K_3 + 3H_2O$, erhält man die beiden Koordinationsisomeren 1 und 4:

---

[1]) Thomson, Berl. Ber. **2**, 668 (1869).
[2]) Millon und Comaille, Compt. rend. **57**, 882; J. B. 1863, S. 289.
[3]) Thomsen, Berl. Ber. **2**, 668 (1869).
[4]) Buckton, Ann. Chem. **84**, 270.

Digitized by Google

$[Co\,en_3]^{III}.[Cr(C_2O_4)_3]^{III}$,
1. Triäthylendiaminkobalti-chromioxalat

$\left[Co\begin{smallmatrix}C_2O_4\\en_2\end{smallmatrix}\right]^{I}.\left[Cr\begin{smallmatrix}en\\(C_2O_4)_2\end{smallmatrix}\right]^{I}$,
2. Oxalatodiäthylendiaminkobalti-äthylendiaminchromioxalat

$\left[Co\begin{smallmatrix}en\\(C_2O_4)_2\end{smallmatrix}\right]^{I}.\left[Cr\begin{smallmatrix}C_2O_4\\en_2\end{smallmatrix}\right]^{I}$,
3. Oxalatodiäthylendiaminchromi-äthylendiaminkobaltioxalat,

$[Co(C_2O_4)_3]^{III}.[Cr\,en_3]^{III}$
4. Triäthylendiaminchromi-kobaltioxalat.

Verschiebt sich aber nun aus dem Säureradikal von Verbindung 1 nur ein Oxalsäurerest gegen ein Äthylendiaminmolekül im basischen Rest, so ist eine Verbindung der Formel 2 zu erwarten, die in der Tat aus den von Vilmos und mir [1]) beschriebenen Oxalatodiäthylendiamminkobaltsalzen und einem von Schwarz [2]) dargestellten Kaliumsalz der Formel

$$\left[Cr\begin{smallmatrix}en\\(C_2O_4)_2\end{smallmatrix}\right]K$$

darstellbar ist. Durch Vertauschung von zwei Oxalsäureresten des Säureradikals von 1 gegen zwei Äthylendiaminmolekülen des basischen Radikals sollte eine Verbindung 3 entstehen, die zwar bis jetzt nicht zu erhalten ist, weil Monoäthylendiaminkobaltiverbindungen noch unbekannt sind, deren Darstellung aber sicher gelingen wird.

Für das Auftreten von Koordinationsisomeren ist es aber nicht notwendig, daß die Zentrumatome der positiven und negativen komplexen Radikale voneinander verschieden seien, sondern sie können auch gleich sein. Beispiele dieser Art kennt man eine ganze Anzahl, wie folgende Übersicht lehrt:

$[Pt(NH_3)_4]^{II}.[PtCl_4]^{II}$,
Tetramminplato-tetrachloroplaoat

$\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl\\(NH_3)_3\end{smallmatrix}\right]^{II}.\left[Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]^{II}$.
Chlorotriamminplato-ammintrichloroplaoat

$[Co(NH_3)_6]^{III}.[Co\,NO_2]_6^{III}$,
Hexamminkobalti-hexanitritokobaltiat

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{smallmatrix}\right]^{I}.\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]$.
Dinitritotetramminkobaltidiammintetranitritokobaltiat

---

[1]) A. Werner u. A. Vilmos, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **21**, 145 (1889).

[2]) H. Schwarz, Über die Beziehungen zwischen Metallammoniaken und komplexen Salzen. Inaug.-Diss. Zürich 1903.

Digitized by Google

In die gleiche Gruppe gehören folgende Isomere, die insofern weniger einfach sind, als die Verschiebung der koordinierten Komponenten nicht zwischen je einem positiven und einem negativen komplexen Radikal erfolgt, sondern sich auf eine größere Anzahl komplexer Radikale erstreckt:

$[Pt(NH_3)_4]^{II} . \left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]^{I}_2$,
Tetramminplato-ammintrichloroplatoat

$\left[Pt\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]^{I}_2 . [PtCl_4]^{II}$,
Chlorotriammminplato-tetrachloroplatoat

$[Co(NH_3)_6]^{III} . \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]^{I}_3$,
Hexamminkobalti-diammintetranitritokobaltiat

$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{I}_3 . [Co(NO_2)_6]^{III}$.
Dinitritotetramminkobaltihexanitritokobaltiat

Ein ganz eigentümlicher Fall von Koordinationsisomerie kann eintreten, wenn die Zentralatome des positiven und des negativen komplexen Radikals gleich sind, aber zwei verschiedene Wertigkeitsstufen annehmen können. Durch einseitige Verschiebung der die Höherwertigkeit bedingenden Gruppen werden dann Isomere gebildet, wie dies im folgenden Beispiel der Fall ist:

$[Pt(NH_3)_4]^{II} . [PtCl_6]^{II}$,
Tetramminplato-hexachloroplateat

$\left[Pt\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{II} . [PtCl_4]^{II}$.
Dichlorotetramminplatintetrachloroplaoat

Die bis jetzt für die Koordinationsisomerie herangezogenen Beispiele wurden dem Gebiet der Molekülverbindungen entnommen. Aber nicht nur bei diesen, sondern auch bei Valenzverbindungen treten ganz ähnliche Isomerieerscheinungen auf, worauf im besonderen Sabanejeff hingewiesen hat, der die betreffenden Isomeren als Strukturisomere bezeichnete. Gegen diese Auffassung hat sich A. Hantzsch ausgesprochen und darauf hingewiesen, daß in denselben nur einfachere Fälle von Koordinationsisomerie vorliegen. Sabanejeff konnte folgende isomeren Verbindungen darstellen:

$\left[N\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}\right]^{I} . [PO_2H_2]^{I}$,
Hydroxylaminhypophosphit

$[NH_4]^{I} . [PO_3H_2]^{I}$,
Saures Ammoniumphosphit

$\left[N\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}\right]^{I}_2 . [S_2O_6]^{II}$,
Hydroxylamindithionat

$[NH_4]^{I}_2 . [S_2O_3]^{II}$,
Ammoniumpersulfat

Digitized by Google

$[N_2H_5]^I.[PO_3H_2]^I$,
Hydrazinphosphit

$[N_2H_5]^I.\left[P\begin{matrix}NH_2\\O_3H\end{matrix}\right]^I$,
Saures amidophosphorsaures Ammon

$[N_2H_5]^I.[(PO_3)_2H_5]^I$,
Saures Hydrazinphosphit

$[NH_4]_2^I.[P_2O_6H_2]^{II}$,
Ammoniumhypophosphat

$[N_2H_5]^I.[PO_4H_2]^I$,
Hydrazinphosphat

$[NH_3OH]^I.\left[P\begin{matrix}NH_2\\O_3H\end{matrix}\right]^I$,
Amidophosphorsaures Hydroxylamin

$[N_2H_5]^I.[PO_4H_2]_2^I$,
Saures Hydrazinphosphat

$[NH_3OH]_2^I[P_2O_6H_2]_2^I$,
Hydroxylaminhypophosphat

$[N_2H_5]^I.[P_2O_6H_3]^I$,
Hydrazinhypophosphat

$[NH_4]_2^I.[PO_3]_2^I$,
Ammoniummetaphosphat

$[NH_3OH]^I.\left[S\begin{matrix}NH_2\\O_3\end{matrix}\right]^I$,
Amidosulfonsaures Hydroxylamin

$[NH_4]^I.\left[S\begin{matrix}NHOH\\O_3\end{matrix}\right]^I$,
Oxyamidosulfonsaures Ammon

$[N_2H_6]^{II}.[SO_4]^{II}$.
Hydrazinsulfat

3. Hydratisomerie.

In naher Beziehung zu den im vorigen Kapitel erörterten Koordinationsisomeren stehen diejenigen isomeren anorganischen Verbindungen, die ich unter der Bezeichnung „Hydratisomere" zusammengefaßt habe, weil die Isomerieerscheinung durch die verschiedene Bindungsart von Wassermolekülen in komplexen Radikalen verursacht wird. Die verschiedene Bindung erfolgt jedoch, ohne daß gleichzeitig eine Verschiebung der betreffenden Wassermoleküle aus dem basischen in das saure Radikal oder umgekehrt eintritt. Die Wassermoleküle sind somit in demselben komplexen Radikal in verschiedener Art gebunden.

Eines der schönsten Beispiele für Hydratisomerie zeigt das Chromchlorid. Man kennt zwei verschiedene Hydrate von der Formel $CrCl_3 + 6H_2O$, ein graublaues, welches blauviolette Lösungen gibt, und ein grünes, welches sich in Wasser mit grüner Farbe auflöst. In der wässerigen Lösung des violetten Chlorids sind alle drei Chloratome als Ionen vorhanden, wie durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, kryoskopische Bestimmungen und durch das Verhalten gegen Silbernitrat (vollkommene Fällbarkeit sämtlichen Chlors) nachgewiesen werden kann. Das graublaue Hydrat

Digitized by Google

entspricht in seinem Verhalten somit vollständig dem Hexamminchromichlorid $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Dieser Analogie kann man, wie früher schon entwickelt wurde, nur dadurch Rechnung tragen, daß man den sechs Wassermolekülen im blauen Chromchlorid dieselbe Rolle zuweist, wie den sechs Ammoniakmolekülen im Hexamminchromichlorid. Das blaue Hydrat muß infolgedessen als Hexaquochromchlorid aufgefaßt und seine Formel folgendermaßen geschrieben werden: $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$. In den Lösungen des grünen Chromchloridhydrats ist nur eines der drei Chloratome ionisiert und das Hydrat muß infolgedessen, unter Berücksichtigung des in der Metallammoniakchemie einwandfrei bewiesenen ursächlichen Zusammenhanges zwischen Ionisationsfähigkeit und Bindungsweise negativer Reste, wie nachstehend formuliert werden:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl + 2\,H_2O.$$

Die beiden überschüssigen Wassermoleküle, deren Sonderstellung durch ihren leichten und ohne Änderung des chemischen Charakters erfolgenden Austritt aus der Verbindung bewiesen wird, können aber nicht mit dem dissoziierbaren dritten Chloratom verbunden sein. Man kann nämlich durch Ersatz dieses Chloratoms durch andere Säurereste Salze darstellen, die der Formel:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix} + 2\,H_2O\right]X$$

entsprechen, so daß die beiden Wassermoleküle, trotzdem sie nicht dieselbe Funktion ausüben wie in den Hexaquochromsalzen, doch zum komplexen Chromradikal gehören müssen. Über die Art, wie diese Wassermoleküle im komplexen Radikal gebunden sind, läßt sich jedoch vorderhand nichts Bestimmtes aussagen. Das Isomerieverhältnis zwischen blauem und grünem Chromchloridhydrat drückt man deshalb am besten durch folgende Formeln aus:

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ und $\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix} + 2\,H_2O\right]Cl.$

blaues Chromchloridhydrat — grünes Chromchloridhydrat

Ähnliche Beziehungen wie zwischen den Hydraten des Chromchlorids bestehen zwischen zwei Hexahydraten des Chrombromids. Das eine ist blau, das andere grün gefärbt, und die beiden Formen

Digitized by Google

zeigen dieselben Unterschiede wie die Chloride, denn aus den Lösungen des blauen Salzes scheidet Silbernitrat sofort sämtliches Brom als Bromsilber aus, während aus den Lösungen des grünen Salzes das Brom nur teilweise ausgefällt wird. Das Isomerieverhältnis ist deshalb folgendermaßen zu formulieren:

$[Cr(OH_2)_6]Br_3$,
Hexaaquochrombromid
blaues Salz

$\left[Cr\begin{matrix}Br_2\\(OH_2)_4\end{matrix} + 2\,H_2O\right]Br$.
Dibromotetraquochrombromid
grünes Salz

Von der grünen Reihe konnte ein schwer lösliches Salz der Formel:

$$\left[Cr\begin{matrix}Br_2\\(OH_2)_4\end{matrix} + 2\,H_2O\right]^{I}\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]^{I}$$

dargestellt werden.

Auch bei den Metallammoniaken kennt man Hydratisomere. In diesem Verhältnis stehen z. B. folgende Verbindungen zueinander:

$\left[\begin{matrix}Cl\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_2$,
Chloraquotetramminkobaltchlorid
(violett)

$[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl + 1\,H_2O$,
Dichlorotetramminkobaltchlorid[1])
(grün)

$\left[\begin{matrix}Cl\\(H_2O)_2\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]Br_2$,
Chlorodiaquotriamminkobaltibromid[2])
(violett)

$\left[\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}\cdot Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br + 1\,H_2O$,
Chlorobromoaquotriamminkobaltibromid
(braun)

$\left[\begin{matrix}Cl\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_2$,
Chloroaquotetramminkobaltibromid
(violett)

$[Br_2Co(NH_3)_4]Cl + 1\,H_2O$,
Dibromotetramminkobaltichlorid[3])
(intensiv grün)

Während in den Verbindungen, in denen das Wasser außerhalb der Klammer steht, nur ein negativer Rest als Ion wirkt, sind in den isomeren Verbindungen mit eingelagertem Wasser zwei ionisierbare Säurereste enthalten. Das letzte Beispiel ist

[1]) Berl. Ber. **34**, 1587 (1901).
[2]) A. Werner u. Ad. Grün, Berl. Ber. **37**, 4701 (1904).
[3]) A. Werner u. A. Wolberg, Berl. Ber. **38**, 992 (1905).

Digitized by Google

insofern noch interessant, als die beiden Hydratisomeren gleichzeitig noch im Verhältnis der im nächsten Abschnitt zu besprechenden Ionisationsisomerie zueinander stehen.

4. Ionisationsisomerie.

Eine eigentümliche Isomerieerscheinung, die besonders häufig bei den Metallammoniaksalzen beobachtet wird, aber auch bei Hydraten zu erwarten ist, beruht darauf, daß gleich zusammengesetzte Verbindungen in wässeriger Lösung in verschiedene Ionen dissoziieren. So kennt man z. B. zwei Verbindungen, die derselben Molekularformel, $Co(NH_3)_5Br \cdot SO_4$, entsprechen und somit als Additionsprodukte von 5 Mol. Ammoniak an 1 Mol. Kobaltibromosulfat aufzufassen sind. Die beiden Verbindungen sind aber ganz verschieden, wie ihr Verhalten in wässeriger Lösung beweist. Die eine Verbindung, rotviolett gefärbt, gibt in frisch bereiteter Lösung keine Reaktionen auf Bromionen, wohl aber die Reaktionen auf Schwefelsäureionen; dagegen lassen sich in der Lösung der zweiten, rot gefärbten Verbindung Bromionen nachweisen, aber keine Schwefelsäureionen. Der doppelte Umsatz mit Metallsalzen und Säuren beweist ferner, daß die Lösung der ersten Verbindung komplexe Ionen, $\left[Co^{Br}_{(NH_3)_5}\right]^{++}$, enthält, während in derjenigen der zweiten komplexe Ionen: $\left[Co^{SO_4}_{(NH_3)_5}\right]^{+}$, vorhanden sind. Wir bezeichnen dementsprechend diese beiden Isomeren, die im Verhältnis der Ionisationsisomerie zueinander stehen, als:

$\left[Co^{Br}_{(NH_3)_4}\right]SO_4$, Bromopentamminkobaltisulfat (rotviolett)

$\left[Co^{SO_4}_{(NH_3)_4}\right]Br$. Sulfatopentamminkobaltibromid (rot)

Im folgenden finden sich noch einige Fälle von Ionisationsisomerie zusammengestellt:

$\left[Co^{NO_3}_{(NH_3)_5}\right]SO_4$, Nitratopentamminkobaltisulfat

$\left[Co^{SO_4}_{(NH_3)_5}\right]NO_3$; Sulfatopentamminkobaltinitrat

$\left[Co^{Br}_{(NH_3)_5}\right]C_2O_4$, Bromopentamminkobaltioxalat

$\left[Co^{C_2O_4}_{(NH_3)_5}\right]Br$; Oxalatopentamminkobaltibromid

Digitized by Google

$\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl$,
Chloronitritotetramminkobaltchlorid
(rot)

$[Cl_2Co(NH_3)_4]NO_2$;
Dichlorotetramminkobaltinitrit
(grün)

$\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}Co\,en_2\right]Cl$,
Chloronitritodiäthylendiaminkobaltichlorid
(feuerrot)

$[Cl_2Co\,en_2]NO_2$;
Dichlorodiäthylendiaminkobaltinitrit
(grün)

$\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}Co\,en_2\right]NO_2$,
Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrit
(rot)

$[(O_2N)_2Co\,en_2]Cl$;
Dinitritodiäthylendiaminkobaltichlorid
(gelbbraun)

$\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}Co\,en_2\right]SCN$
Chloronitritodiäthylendiaminkobaltirhodanid
(rot)

$\left[\begin{matrix}NCS\\O_2N\end{matrix}Co\,en_2\right]Cl$,
Rhodanatonitritodiäthylendiaminkobaltichlorid
(rotbraun)

$\left[\begin{matrix}Cl\\NCS\end{matrix}Co\,en_2\right]NO_2$;
Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltinitrit
(braunviolett)

$\left[\begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right]SO_4$,
Hydroxylochlorotetramminplatesulfat

$\left[\begin{matrix}HO\\O_4S\end{matrix}Pt(NH_3)_4\right]Cl$;
Hydroxylosulfatotetramminplatechlorid

$[Cl_2Pt(NH_3)_4]Br_2$,
Dichlorotetramminplatebromid

$[Br_2Pt(NH_3)_4]Cl_2$;
Dibromotetramminplatechlorid

$[O_4S.Pt(NH_3)_4](OH)_2$,
Sulfatotetramminplatehydroxyd

$[(HO)_2Pt(NH_3)_4]SO_4$;
Dihydroxylotetramminplatesulfat

$[Br_2Pt(NH_3)_4]SO_4$,
Dibromotetramminplatesulfat

$[SO_4Pt(NH_3)_4]Br_2$.
Sulfatotetramminplatebromid

5. Salzisomerie.

Es steht zu erwarten, daß sich elektrolytisch nicht dissoziierende Salze tautomerer Säuren wie organische Derivate dieser Säuren, z. B. deren Ester, verhalten, d. h. in isomeren Formen auftreten werden. Bekanntlich gehört die Rhodanwasserstoffsäure

Digitized by Google

zur Gruppe dieser tautomeren Säuren; man kennt normale Rhodanester und Senföle:

R.SCN	und	SCN.R.
Rhodanester		Senföle

Dementsprechend bestehen auch zwei Reihen von Rhodansalzen, die auf die Formeln:

$$Me.SCN \quad \text{und} \quad SCN.Me,$$

zurückzuführen sind. Der erste Isomeriefall dieser Art wurde bei den Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzen beobachtet. Diese treten in zwei isomeren Reihen von folgender Konstitution auf:

$\left[\begin{matrix}NCS\\NCS\end{matrix}\cdot Co\,en_2\right]X$	und	$\left[\begin{matrix}SCN\\SCN\end{matrix}\cdot Co\,en_2\right]X.$
normale Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze		Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze

Die Konstitution läßt sich durch oxydativen Abbau einwandfrei bestimmen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bei Gegenwart von Wasser werden die Rhodanreste der Dirhodanatosalze vollständig wegoxydiert, während bei den Diisorhodanatosalzen der Stickstoff, infolge seiner festen Kettung an Kobalt, mit diesem als Ammoniak verbunden bleibt. Als interessante Tatsache sei noch erwähnt, daß sich, analog der Umwandlung normaler Rhodanester in Senföle, Dirhodanatosalze in Diisorhodanatosalze umlagern lassen. Dies geschieht durch wiederholtes Eindampfen der wässerigen Lösungen der Salze bis zur Trockene, nicht jedoch durch bloßes Erhitzen derselben, welche Operation, z. B. beim Umkristallisieren, beliebig oft ohne bemerkbare Veränderung vorgenommen werden kann.

Einen zweiten Fall von Salzisomerie konnte ich mit E. Zinggeler[1]) bei den Nitritorhodanatotetramminkobaltisalzen feststellen. Läßt man nämlich auf Chloronitritotetramminkobaltchlorid, $\left[\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl$, Rhodankalium einwirken, so entsteht, wie früher gemeinschaftlich mit R. Klien[2]) gezeigt wurde, eine Nitritorhodanatotetramminkobaltisalzreihe, in welcher der Rhodanrest durch Schwefel an Kobalt gebunden ist. Behandelt man

[1]) E. Zinggeler, Über Rhodankobaltsalze. Diss., Zürich 1902.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 91 (1899).

Digitized by Google

dagegen Diaquotetramminkobaltsalze, $[(H_2O)_2Co(NH_3)_4]X$, mit Rhodanammonium, so entsteht eine Rhodanatoaquotetramminkobaltsalzreihe,

$$\left[\begin{matrix}SCN\\H_2O\end{matrix}\cdot Co(NH_3)_4\right]X,$$

deren Rhodanrest durch Stickstoff gekettet ist. Führt man in das komplexe Radikal dieser Verbindungsreihe eine Nitritgruppe ein, so entsteht eine mit der Klienschen isomere Verbindungsreihe, die bei der Oxydation Nitritopentamminsalze liefert. Die Isomerie der beiden Salzreihen findet somit in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

$\left[\begin{matrix}O_2N\\NCS\end{matrix}\cdot Co(NH_3)_4\right]X$ — Nitritorhodanatotetramminkobaltsalze ((braun) (Kliensche Reihe)

liefert durch oxydativen Abbau:

$\left[\begin{matrix}O_2N\\Cl\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X;$ — Chloronitritotetramminokobaltsalze

$\left[\begin{matrix}O_2N\\SCN\end{matrix}\cdot Co(NH_3)_4\right]X$ — Isorhodanatotetramminkobaltsalze (gelbrot) (Zinggeler)

liefert durch oxydativen Abbau:

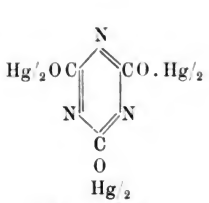
$\left[\begin{matrix}O_2N\\H_3N\end{matrix}\cdot Co(NH_3)_4\right]X_2.$ — Nitritopentamminkobaltsalze

Noch sei bemerkt, daß die Oxydation mit Chlor und Brom zur Konstitutionsbestimmung der Rhodansalze von Metallen, die gegen Säure beständige Metallammoniake liefern, allgemein Verwendung finden kann. So konnte z. B. festgestellt werden, daß in den Rhodansalzen des Chroms und des Platins die Rhodanreste durch Schwefel an die Metalle gekettet sind, während in den Rhodanatopentamminkobaltsalzen, $\left[Co\begin{matrix}NCS\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, der Stickstoff die Kettung übernimmt.

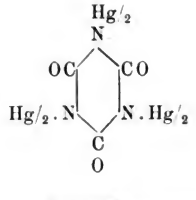
Isomerieerscheinungen, die den soeben besprochenen an die Seite zu stellen sind, hat A. Hantzsch[1]) bei gewissen Salzen der Cyanursäure beobachtet. Er konnte zwei Quecksilbersalze isolieren, die im Verhältnis folgender Formeln zueinander stehen

[1]) Berl. Ber. 35, 2717 (1903).

Digitized by Google



Sauerstoffsalz



Stickstoffsalz

Das Sauerstoffsalz entsteht durch Einwirkung von Mercuriacetat oder -chlorid auf eine wässerige Lösung von Natriumcyanurat; das Stickstoffsalz bildet sich als wasserfreie Modifikation aus der wässerigen Lösung der freien Säure bei jeglicher Temperatur und als Dihydrat aus der Lösung des Alkalicyanurats bei 100°.

Chemisch unterscheiden sich die Salze durch ihr Verhalten gegen Alkalien, indem das Sauerstoffsalz durch Natronlauge glatt in Quecksilberoxyd und Cyanurat gespalten wird, während das Stickstoffsalz nicht angegriffen wird.

Das Sauerstoffsalz ist die unbeständigere Form und läßt sich in das Stickstoffsalz überführen.

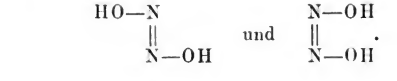
6. Strukturisomerie.

Als anorganische Strukturisomere werden von einigen Forschern das Nitramid und das Nitrosohydroxylamin angesehen:

$H_2N.NO_2$ und $HO.\overset{H}{N}.NO$,

Nitramid — Nitrosohydroxylamin, identisch mit untersalpetriger Säure

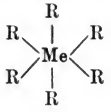
A. Hantzsch faßt diese Verbindungen jedoch als Raumisomere, im Sinne folgender Formeln auf:



7. Raumisomerie.

a) Bei Verbindungen mit komplexen Radikalen MeR_6.

In den Hydraten, Metallammoniaksalzen und zahlreichen komplexen Salzen müssen zusammengesetzte Radikale MR_6 angenommen werden, in denen sechs Gruppen in direkter Bindung mit einem Zentralatom stehen. Es wird deshalb die Frage zu beantworten sein, unter welcher räumlichen Gestaltung man sich diese Molekülkomplexe vorstellen soll. Bei planer Anordnung:



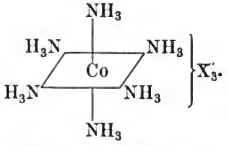
müßten die durch teilweise Substitution von R durch R′ sich ableitenden Radikale:

$$Me\begin{matrix}R'_2\\R_4\end{matrix} \quad \text{und} \quad Me\begin{matrix}R'_3\\R_3\end{matrix},$$

in ebenso vielen isomeren Formen auftreten, wie Di- und Trisubstitutionsprodukte des Benzols, d. h. in drei Isomeren.

Dies ist aber nach dem bis jetzt vorliegenden experimentellen Material nicht der Fall, sondern derartige Verbindungen treten nur in zwei isomeren Formen auf. Dieser Tatsache kann man nur dadurch gerecht werden, daß man eine symmetrische räumliche Verteilung der Gruppen um das Zentralatom annimmt, d. h. die sechs Gruppen in symmetrischer oktaedrischer Stellung um dasselbe anordnet.

Wählen wir ein Hexamminkobaltisalz, $[Co(NH_3)_6]X_3$, als Beispiel, so wird sich für dasselbe folgendes räumliche Symbol ergeben:

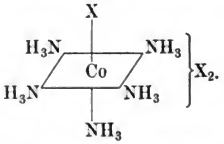


Hexamminkobaltisalze

Digitized by Google

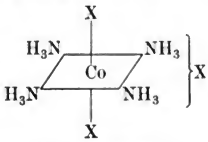
Aus dieser oktaedrischen Anordnung ergeben sich dann für die durch Austritt von Ammoniak aus den Hexamminsalzen entstehenden Verbindungen folgende Folgerungen.

Bei Acidopentamminsalzen: $\left[Co\overset{X}{(NH_3)_5}\right]X_2$, werden sich in fünf Ecken des Oktaeders Ammoniakmoleküle, in der sechsten ein Säurerest befinden, und da alle Eckpunkte des Oktaeders gleichwertig sind, so ist keine Isomerie zu erwarten, wie auch aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist:

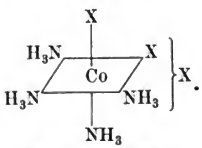


Acidopentamminkobaltisalze

Führen wir aber in diesem Schema der Acidopentamminsalze an Stelle eines Ammoniakmoleküls noch einen zweiten Säurerest ein, so kann der zweite Säurerest das zum ersten axialständige oder eines der vier in Kantenstellung befindlichen Ammoniakmoleküle substituieren, wie folgende Figuren zeigen:



Axialsubstitution

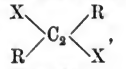


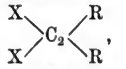
Kantensubstitution

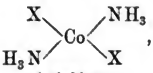
Wir kommen deshalb zum Schluß, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[Me\overset{R'_2}{R_4}\right]$, in zwei isomeren Zuständen zu erwarten sind. Diese für die räumliche Auffassung der Komplexe MR_6 grundlegende Folgerung ist durch das Experiment in weitgehendem Maße bestätigt worden, so daß an der Berechtigung der aufgestellten Raumformeln nicht mehr gezweifelt werden kann. Die entwickelte räumliche Isomerie ist der geometrischen Isomerie von Äthylenverbindungen an die Seite zu stellen. Die Isomeren mit Axialstellung der beiden X entsprechen den Trans-, die

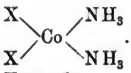
Digitized by Google

Isomeren mit Kantenstellung der beiden X den Cisformen der Äthylenisomeren, wie sich leicht zeigen läßt, wenn man die Schnittebenen des Oktaeders, in denen sich die beiden Säurereste und zwei Ammoniakmoleküle befinden, aufzeichnet:

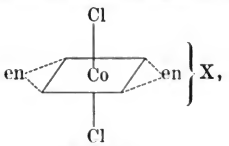

Transform

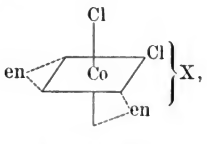

Cisform


Axialform

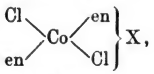

Kantenform

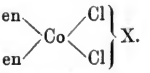
Anorganische Raumisomeren der besprochenen Art sind bis jetzt bei Kobalt-, Chrom- und Platinsalzen aufgefunden worden. Die ersten Fälle wurden bei den Kobaltammoniaken festgestellt, durch Jörgensen, der zwei isomere Reihen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalzen von der Formel: $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right]\mathrm{X}$, auffand, dieselben aber durch Strukturformeln erklärte. Ich habe dann auf Grund eingehender Untersuchungen und an der Hand neuer Beispiele gezeigt, daß sie als Raumisomere aufzufassen sind. Die isomeren Verbindungsreihen verhalten sich chemisch vollständig gleich, denn von den drei Säureresten verhält sich nur einer als Ion. Durch ihre Farbe unterscheiden sie sich jedoch in sehr charakteristischer Weise, denn die einen sind grün (Praseosalze), die anderen dagegen violett (Violeosalze). Die beiden Salzreihen entsprechen folgenden Raumformeln:


Axialform


Kantenform

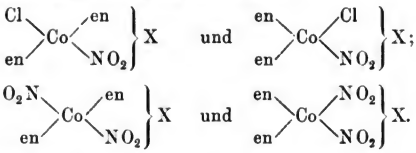
oder in abgekürzter Form:


Axialform
Transform


Kantenform
Cisform

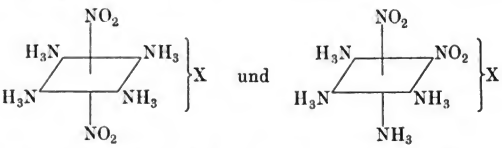
Digitized by Google

Im gleichen Isomerieverhältnis zueinander stehen zwei Reihen von Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalzen und zwei Reihen von Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalzen:



Ferner sind zwei Reihen von Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltisalzen bekannt, die wahrscheinlich ebenfalls stereoisomer sind, gleichzeitig aber die schon besprochene Salzisomerie zeigen.

Auch ammoniakhaltige stereoisomere Kobaltiake kennt man und zwar zwei isomere Dinitritotetrammin- und zwei Disulfitotetramminreihen. Die beiden Dinitroreihen sind in folgender Weise räumlich darzustellen:



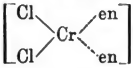
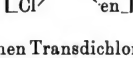
Noch sei bemerkt, daß die den Violeosalzen entsprechenden Verbindungsreihen die beiden Säurereste in Kantenstellung, die den Praseosalzen entsprechenden dieselben in Diagonalstellung enthalten. Eine eingehende Entwickelung der Konfigurationsbeweise würde hier jedoch zu weit führen.

Von Jul. Sand [1]) ist auch beim zweiwertigen Kobalt ein Fall von Raumisomerie aufgefunden worden, nämlich bei zwei isomeren Verbindungen der Formel $Py_4Co(SCN)_2$, die als Tetrapyridindirhodanatokobalt zu bezeichnen sind.

Beim Chrom haben P. Pfeiffer und seine Schüler [2]) Isomerien nachgewiesen, die denjenigen der Kobaltverbindungen vollkommen entsprechen, nämlich zwei Reihen von Dirhodanatodiäthylendiaminchromsalzen und zwei Reihen von Dichlorodiäthylendiaminchrom-

[1]) Berl. Ber. 36, 1436 (1903).
[2]) Berl. Ber. 37, 4255 (1904).

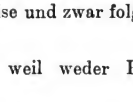
Digitized by Google

salzen. Die isomeren Cis- und Transdirhodanatosalze, $\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_2\\ en_2\end{matrix}\right]X$, entstehen unter anderem nebeneinander bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Kaliumchromrhodanid. Es sind orangefarbene Körper, die sich durch Kristallgestalt, Löslichkeit und chemische Reaktionen unterscheiden. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß beim Ersatz der intraradikalen SCN-Reste durch Cl-Atome die Isomerie erhalten bleibt. Aus den Cisdirhodanatosalzen entstehen die violetten Cisdichlorosalze,  , und aus den Transdirhodanatosalzen die grünen Transdichlorosalze,  .

Bemerkenswert ist ferner, daß bei den stereoisomeren Dichlorochromsalzen dieselben Farbenunterschiede auftreten, wie bei den entsprechenden Kobaltsalzen, denn auch beim Kobalt sind die Cisdichlorosalze violett, die Transdichlorosalze grün.

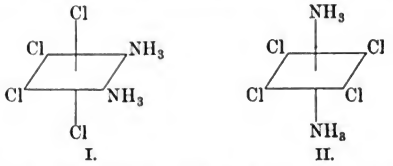
Die Frage nun, welche der isomeren Salzreihen zur Cis- und welche zur Transreihe gehören, läßt sich auf Grund ihrer Beziehungen zu den Oxalatosalzen, $[C_2O_4 . Cr\,en_2]X$, entscheiden, in denen, infolge der ringförmigen Anordnung des

Komplexes, eine Cisform vorliegen muß. Da aus den Oxalatosalzen nur die violetten Dichlorosalze gebildet werden, so müssen diese Cisverbindungen sein, ein Ergebnis, welches mit den von mir für die Kobaltverbindungen abgeleiteten Raumformeln übereinstimmt.

Die auf Grund der Oktaederformel vorgesehene räumliche Isomerie findet sich auch bei gewissen Platinammoniaken. Es bestehen bekanntlich zwei Reihen von Salzen der allgemeinen Formel $(H_3N)_2PtCl_4$, welche Platinammin- und Platinisemidiamminchlorid genannt werden. Beide Verbindungen müssen konstitutionell in der gleichen Weise und zwar folgendermaßen geschrieben werden:  , weil weder Platinamminchlorid noch Platinsemidiamminchlorid elektrolytisch dissoziierendes Chlor enthalten. Da somit keine Strukturisomerie und auch keine der

Digitized by Google

schon erörterten anderen Isomeriearten vorliegen kann, so müssen die beiden Verbindungen stereoisomer sein, und in der Tat enthalten sie das für die Raumisomerie charakteristische Radikal: $Me\begin{matrix}R'_2\\R_4\end{matrix}$. Die Isomerie der beiden Verbindungen findet dementsprechend in folgenden Raumformeln ihren Ausdruck:

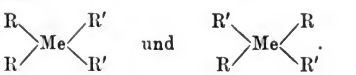


Den Platinamminverbindungen kommt mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel mit Diagonalstellung (II), den Platinsemidiamminverbindungen diejenige mit Kantenstellung (I) der Ammoniakmoleküle zu.

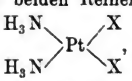
b) Bei Verbindungen mit komplexen Radikalen MeR_4.

Aus den früheren Entwickelungen hat sich ergeben, daß in einer großen Anzahl anorganischer Verbindungen komplexe Radikale MR_4 dieselbe Rolle spielen wie die Radikale MR_6 in anderen Verbindungen. Wenn wir nun die Frage prüfen wollen, unter welcher räumlichen Gestaltung wir uns diese Radikale MeR_4 vorzustellen haben, so wird dies wieder am einfachsten durch Untersuchung der Isomerieverhältnisse geschehen.

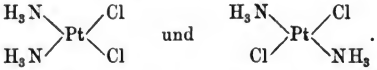
Bei symmetrischer räumlicher Lagerung (tetraedrischer) ist, wie bei den Kohlenstoffverbindungen, Isomerie erst dann zu erwarten, wenn alle vier R voneinander verschieden sind. Machen wir aber für die Lagerung der mit einem Zentralatom verbundenen vier Gruppen R die Annahme, daß diese mit dem Zentralatom in einer Ebene liegen, so ergeben sich für den Fall, daß je zwei von den vier Gruppen identisch sind, also für Radikale $Me\begin{matrix}R'_2\\R_2\end{matrix}$, zwei Raumformeln:



Digitized by Google

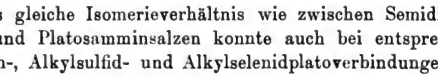
Diese bei planer Konfiguration zu erwartenden Isomerieerscheinungen sind nun in der Tat bei den Verbindungen des zweiwertigen Platins aufgefunden worden. Es gibt nämlich zwei Reihen isomerer Platinverbindungen der allgemeinen Formel $(H_3N)_2PtX_2$, und sowohl Bildung als auch chemisches und physikalisches Verhalten der beiden Reihen beweisen, daß beide derselben Strukturformel:  entsprechen müssen.

Diese beiden Verbindungsreihen werden Platosammin- und Platosemidiamminsalze genannt und ihre Isomerie, z. B. diejenige der Chloride, findet in folgenden Raumformeln ihren Ausdruck:



Daß sich auch diese Raumisomeren den geometrischen Äthylenisomeren anschließen, ist sofort ersichtlich, denn die erste Formel ist eine Cis-, die zweite eine Transkonfiguration. Man kann auch beweisen, daß die Platosemidiamminsalze durch die erste, die Platosamminsalze durch die zweite Formel darzustellen sind, doch müssen wir hier auf den Konfigurationsbeweis, der zu viel Raum in Anspruch nehmen würde, verzichten.

Die Zahl der bekannten geometrisch isomeren Verbindungen der eben beschriebenen Art ist sehr groß [1]). Es sei hier nur noch auf die interessanten Verbindungsreihen hingewiesen, die durch Substitution des Chlors durch den Schwefligsäurerest entstehen und durch folgende Formelbilder wiederzugeben sind:



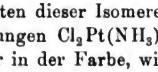
Das gleiche Isomerieverhältnis wie zwischen Semidiamminsalzen und Platosamminsalzen konnte auch bei entsprechenden Phosphin-, Alkylsulfid- und Alkylselenidplatoverbindungen nachgewiesen werden, die vielfach auch dadurch bemerkenswert sind, daß eine direkte Umwandlung der einen Isomeren in die anderen

[1]) Eine Zusammenstellung dieser Isomeriefälle findet sich in meinem Lehrbuch der Stereochemie, Seite 338.

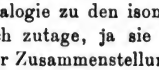
Digitized by Google

möglich ist. Eine solche Umwandlung gelingt z. B. bei den Phosphinplatoverbindungen.

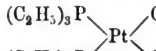
Beim Kochen von Triäthylphosphin mit einer Lösung von Platinchlorür entstehen zwei isomere Substanzen: $Cl_2Pt[P(C_2H_5)_3]_2$; die eine ist gelb, die andere weiß. Erwärmt man die gelbe Verbindung mit Triäthylphosphin und Wasser, so entsteht $[Pt[P(C_2H_5)_3]_4]X_2$, welches sich leicht in Triäthylphosphin und das weiße Isomere $Cl_2Pt[P(C_2H_5)_3]_2$ spaltet. In den Eigenschaften dieser Isomeren tritt die Analogie zu den isomeren Verbindungen $Cl_2Pt(NH_3)_2$ sehr deutlich zutage, ja sie zeigt sich sogar in der Farbe, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:



Platosemidiamminchlorid
(gelb)



Platosamminchlorid
(fast weiß)

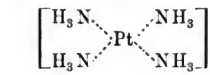


Cis-Ditriäthylphosphin-
dichloroplatin
(gelb)

Trans-Ditriäthylphosphin-
dichloroplatin
(weiß)

Das gelbe Isomere kann aber auch direkt in das weiße umgewandelt werden, nämlich durch Erhitzen mit Alkohol auf 100°.

Noch bei einer zweiten Gruppe von Ammoniakplatoverbindungen beobachtet man die soeben besprochene geometrische Isomerie, nämlich bei den Platodiamminverbindungen, deren einfachster Repräsentant folgender Formel entspricht:

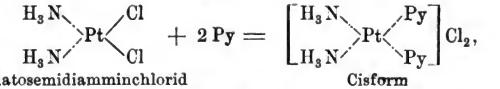


Substituiert man in diesem zwei Ammoniakmoleküle durch zwei Amine, so erhält man je nach der Darstellung isomere, folgenden Konfigurationen entsprechende Verbindungen:

Auch von diesen Isomeren konnten, auf Grund ihrer genetischen Beziehungen zu den Platosammin- und Platosemidiamminsalzen, die Konfigurationsformeln bestimmt werden.

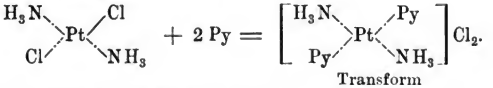
Die Isomeren bilden sich nämlich aus den Platosemidiamminsalzen und den Platosamminsalzen durch Einschiebung von zwei Amminmolekülen, unter gleichzeitigem Funktionswechsel der beiden Säurereste, und die eingetretenen Aminmoleküle müssen deshalb die vorher von den Säureresten innegehabten Bindestellen am Platin einnehmen.

Aus Platosemidiamminchlorid und Pyridin entsteht z. B. das Isomere mit Nachbarstellung der Pyridinmoleküle:



Platosemidiamminchlorid — Cisform

und aus Platosamminchlorid das Isomere mit Diagonalstellung der Pyridinmoleküle:



Transform

Die chemische Selbständigkeit der isomeren Formen wird dadurch bewiesen, daß die Verbindungen der ersten Reihe unter Verlust von einem Ammoniak- und einem Pyridinmolekül, diejenigen der zweiten unter Verlust von zwei Ammoniakmolekülen oder von zwei Pyridinmolekülen in Platosamminsalze übergehen. Die Zahl der geometrisch-isomeren Platodiamminverbindungen ist ebenfalls schon groß, denn man kennt nicht weniger als neun isomere Salzreihen, so z. B. je zwei isomere Reihen von Dipyridindiäthylendiaminplatosalzen, von Dianilindiamminplatosalzen, von Diäthylamindiamminplatosalzen usw.[1]).

8. Valenzisomerie.

a) Mit einer ganz eigentümlichen Isomerieart sind wir durch Arbeiten von Jul. Sand[2]) bekannt geworden. Diese Isomerie

[1]) Eine Zusammenstellung der isomeren Reihen findet sich in meinem Lehrbuch der Stereochemie, S. 342.

[2]) J. Sand, Berl. Ber. **36**, 1440 (1903); J. Sand u. O. Genssler, Ann. **329**, 194 (1903).

Digitized by Google

wird dadurch bedingt, daß gleiche Molekülkomponenten durch verschiedenartige Valenzen, also durch Neben- oder Hauptvalenzen an ein gleiches Zentralatom gekettet sein können. In den einen Isomeren sind somit gewisse Radikale durch Nebenvalenzen gekettet, während die Bindung derselben Radikale in den anderen Isomeren durch Hauptvalenzen erfolgt. Ich schlage deshalb für diese Isomerieart die Bezeichnung „Valenzisomerie" vor. Nach Jul. Sand liegt diese Isomerie in zwei Reihen von Nitrosopentamminsalzen, die der Formel $[(NO)_2[Co(NH_3)_5]_2]X_4$ entsprechen, vor.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltsalzlösungen bildet sich zunächst eine schwarze Salzreihe, die ein vollkommenes Analogon zu den durch Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Kobaltsalzlösungen entstehenden Oxykobaltiaken ist. Wie aus diesen durch Einwirkung von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff abgeschieden wird, so entbinden die schwarzen Nitrosopentamminkobaltiake momentan Stickoxyd und es bleibt Kobaltosalz zurück. Das Stickoxyd befindet sich somit in diesen Verbindungen nicht in gewöhnlicher Valenzbindung, welche Dreiwertigkeit des Kobalts voraussetzen würde, sondern in Nebenvalenzbindung, welche keine Änderung der Hauptvalenz des Kobalts bedingt. Die Konstitution der schwarzen Salzreihe wird man infolgedessen nach dem Vorschlag von J. Sand folgendermaßen wiedergeben:

$$X_2(NH_3)Co \cdots O{=}N$$

$$X_2(NH_3)_5Co \cdots O{=}N$$

Die schwarzen Nitrosopentamminkobaltosalze gehen sehr leicht in isomere rote Verbindungen über, in denen dreiwertiges Kobalt enthalten ist und die infolgedessen durch Reagenzien in Pentamminkobaltisalze übergeführt werden. Auch diese roten Salze sind bimolekular und strukturchemisch deshalb folgendermaßen zu schreiben:

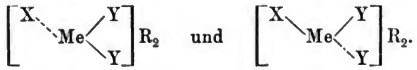
$$\left.\begin{matrix} X_2(NH_3)_5Co \\ X_2(NH_3)_5Co \end{matrix}\right\rangle N_2O_2.$$

In welcher Weise die Gruppe N_2O_2 konstitutionell aufzulösen ist, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

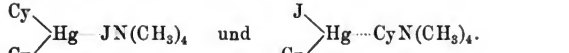
Digitized by Google

Jedenfalls liegt hier eine Isomerieart vor, deren eingehende Bearbeitung zum weiteren Fortschritt der anorganischen Strukturchemie wesentlich beitragen wird.

b) Eine zweite Art von Valenzisomerie, die bis jetzt in zwei Beispielen vorzuliegen scheint, kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

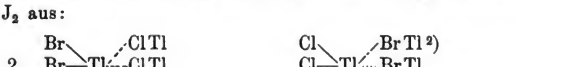


Die Isomerie wäre also darauf zurückzuführen, daß in einem komplexen Radikal die verschiedenartigen Komponenten im einen Fall durch Haupt-, im anderen durch Nebenvalenzen gebunden werden. Als Beispiele sind zu erwähnen:

1. 

farblos[1]) gelb

Das erste Salz wird durch NaOH und HCl nicht zersetzt; das zweite scheidet mit HNO_3 sofort die Hälfte des Quecksilbers als HgJ_2 aus:

2. 

dunkelblutrote, hexagonale Platten — orangefarbene, hexagonale Platten

9. Unaufgeklärte Isomerie-Erscheinungen.

Hierher gehören in erster Linie die von S. M. Jörgensen eingehend untersuchten Rhodo- und Erythrochromsalze, zwei Reihen komplexer Chromammoniake, die der Formel $[Cr_2(NH_3)_{10}OH]X_5$ entsprechen.

Die Erythrosalze entstehen aus den basischen Rhodosalzen durch Umlagerung in ammoniakalischer Lösung. Umgekehrt kann man durch Erhitzen von Erythrobromid auf 100° wieder Rhodobromid darstellen. Beide Verbindungsreihen geben durch

[1]) Claus, Merck, Berl. Ber. **16**, 2738.
[2]) Cushmann, Americ. Chem. Journ. **24**, 222 (1900).

Digitized by Google

Spaltung mit Salzsäure quantitativ Chloropentamminchromchlorid, $\left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$.

Als wahrscheinlichste, doch noch in keiner Weise bewiesene Deutung dieser Isomeren erscheint mir folgende. Die Rhodosalze enthalten das komplexe Radikal $[(NH_3)_5Co.O.Co(NH_3)_5]$, in dem der Sauerstoff die Fähigkeit hat, unter Bildung oxoniumartiger Salze ein Säuremolekül zu binden. Die Hydroxylgruppe der basischen Rhodosalze kann sich nun in der Weise umlagern, daß sie in Bindung zu einem der Chromiakreste tritt, wodurch die Sauerstoffbrücke zu einer Hydroxylgruppe wird, die durch eine Nebenvalenzbindung die Verkettung mit dem zweiten Chromiakradikal vermittelt. Diese Anschauung wäre durch folgende Formeln auszudrücken:

$$\underbrace{\begin{matrix}Cr(NH_3)_5]X_2\\|\\O\cdots H.X\\|\\Cr(NH_3)_5]X_2\end{matrix}\quad\rightarrow\quad\begin{matrix}Cr(NH_3)_5]X_2\\|\\O\cdots H.OH\\|\\Cr(NH_3)_5]X_2\end{matrix}}_{\text{Rhodoverbindungen}}\quad\rightarrow$$

$$\rightarrow\quad\underbrace{\begin{matrix}Cr(NH_3)_5\left]\begin{matrix}X_2\\OH\end{matrix}\right.\\O{-}H\\|\\Cr(NH_3)_5]X_2\end{matrix}\quad\rightarrow\quad\begin{matrix}Cr(NH_3)_5]X_3\\O{-}H\\|\\Cr(NH_3)_5]X_2\end{matrix}}_{\text{Erythroverbindungen}}.$$

Eine bindende Beweisführung für diese Anschauung ist jedoch vorderhand nicht möglich.

Ein ebenfalls von Jörgensen aufgefundener, bis jetzt noch nicht aufgeklärter Isomeriefall findet sich bei den Nitritopentammin-kobaltsalzen. Stellt man diese Verbindungen aus Aquopentammin-kobaltsalzen, $\left[Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_3$, und salpetriger Säure dar, so entstehen zunächst sehr unbeständige, fleischrote Salze, die der Formel: $\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$, oder einer polymeren (vielleicht bimolekularen) entsprechen. Sie sind vollkommen verschieden von den gewöhnlichen Nitritopentamminsalzen (Xanthosalzen), wandeln sich aber

Digitized by Google

selbst in trockenem Zustande nach relativ kurzer Zeit in diese um. An der großen Unbeständigkeit der fleischfarbenen Reihe sind die Versuche zur Feststellung der Natur der Isomerie bis jetzt gescheitert.

Nach Looke und Edwards zeigt auch das Ferricyankalium die Eigenschaft, in zwei isomeren Formen aufzutreten, die sich durch ihre chemischen Reaktionen unterscheiden. Dieser Isomeriefall ist seither nicht mehr untersucht worden. Eine erneute Untersuchung wäre sehr wünschenswert, da die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen keinerlei Aufschluß über die Natur der Isomerie geben.

In neuester Zeit hat I. L. Howe mitgeteilt, daß bei den Halogenosalzen des Ruthens Isomerie-Erscheinungen zu beobachten sind. Danach erhält man durch Kochen einer sehr verdünnten Lösung von gewöhnlichem Rutheniumchlorid mit Salzsäure und Alkohol und Eindampfen der Lösung mit Alkalichlorid rosa- bis tiefrot gefärbte Kristalle der Formel: $\left[\mathrm{Ru}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\ \mathrm{Cl_5}\end{matrix}\right]\mathrm{R_2}$, die bei 140° ihr Wasser verlieren und Aquochlororuthenate genannt werden. Sowohl die wasserhaltigen als auch die wasserfreien Formen sind isomer mit den gewöhnlichen Chlororutheniaten. Auch entsprechende Aquobromorutheniate sind dargestellt worden.

Die Aquosalze werden in Lösung durch Chlor- oder Joddämpfe sofort dunkel gefärbt, unter Bildung von Verbindungen $[\mathrm{RuX_6}]\mathrm{R_2}$, z. B. von $[\mathrm{RuCl_6}]\mathrm{R_2}$, welche aber verschieden sind von den von Antony durch Zusammenschmelzen von Ruthenium mit NaOH und $\mathrm{KClO_3}$ erhaltenen, so daß auch hier Isomerie zu bestehen scheint.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Wissenschaft.

Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien.

Von Jahr zu Jahr wird es schwieriger, die Fortschritte auf mathematisch-naturwissenschaftlichem Gebiete zu verfolgen. Zwar teilen uns zahlreiche referierende Zeitschriften die neuen Ergebnisse der Forschung mehr oder weniger schnell mit, aber ohne dieselben einheitlich zusammenzufassen. Die Entwickelung der einzelnen Wissenschaften zu verfolgen wird aber nur dann möglich sein, falls in nicht zu langen Zwischenräumen übersichtliche Darstellungen über begrenzte Teile derselben erscheinen. Durch derartige Monographien wird auch dem Spezialforscher ein Einblick in Nebengebiete ermöglicht. Überlegungen in dieser Richtung haben in Frankreich zur Veröffentlichung der „Scientia" geführt. In Deutschland soll demselben Zweck die in unserem Verlage unter dem Titel **„Die Wissenschaft"** erscheinende Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien dienen.

Nicht populär im gewöhnlichen Sinne des Wortes, sollen diese Monographien ihren Stoff der Mathematik, den anorganischen wie den organischen Naturwissenschaften und deren Anwendungen entnehmen, auch Biographien von großen Gelehrten und historische Darstellungen einzelner Zeiträume sind ins Auge gefaßt.

Dem unter besonderer Mitwirkung von Prof. Dr. Eilhard Wiedemann ins Leben getretenen Unternehmen ist aus den dafür interessierten Gelehrtenkreisen bereits in der entgegenkommendsten Weise die erforderliche Unterstützung zugesagt worden.

Die Ausgabe erfolgt in zwanglos erscheinenden einzeln käuflichen Heften.

Digitized by Google

Die Wissenschaft.

Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien.

Bis jetzt erschienen:

I. Heft: **Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen** von **Mme. S. Curie.** Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von **W. Kaufmann.** Dritte Auflage. Mit 14 Abbildungen. Preis M. 3.—, geb. in Lnwd. M. 3.80.

II. Heft: **Die Kathodenstrahlen** von Prof. Dr. **G. C. Schmidt.** Mit 50 Abbild. Preis M. 3.—, geb. in Lnwd. M. 3.60.

III. Heft: **Elektrizität und Materie** von Prof. Dr. **J. J. Thomson.** Autorisierte Übersetzung von **G. Siebert.** Mit 19 Abbildungen. Preis M. 3.—, geb. in Lnwd. M. 3.60.

IV. Heft: **Die physikalischen Eigenschaften der Seen** von Dr. **Otto Freiherr von und zu Aufsess.** Mit 36 Abbildungen. Preis M. 3.—, geb. in Lnwd. M. 3.60.

V. Heft: **Die Entwickelung der elektrischen Messungen** von Dr. **O. Frölich.** Mit 124 Abbildungen. Preis M. 6.—, geb. in Lnwd. M. 6.80.

VI. Heft: **Elektromagnetische Schwingungen und Wellen** von Prof. Dr. **Josef Ritter v. Geitler.** Mit 86 Abbildungen. Preis M. 4.50, geb. in Lnwd. M. 5.20.

VII. Heft: **Die neuere Entwickelung der Kristallographie** von Prof. Dr. **H. Baumhauer.** Mit 46 Abbildungen. Preis M. 4.—, geb. in Lnwd. M. 4.60.

VIII. Heft: **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie** von Prof. Dr. **A. Werner.** (In vorliegender Ausgabe.)

IX. Heft: **Tierische Gifte** von Dr. **Edwin S. Faust.** (Unter der Presse.)

X. Heft: **Petrogenesis** von Prof. Dr. **E. Doelter.** (Unter der Presse.)

(Weitere Hefte in Vorbereitung.)

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

(BIOLOGY LIBRARY)

FEB 1 0 1937
SEP 16 1950
NOV 20 1950
SEP 1 1954
AUG 28 1954
JAN 7 1955
DEC 27 1954
JUN - 8 1972
AUG 15 1972

LD 21-100m-8,'34

Digitized by Google

Digitized by Google